

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Claudia Merlini

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM POLIPIRROL
PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

Florianópolis

2014

Claudia Merlini

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM POLIPIRROL
PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Prof. Dr. Alessandro Pegoretti

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Merlini, Claudia

Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli
(fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em
sensores de compressão / Claudia Merlini ; orientador,
Guilherme Mariz de Oliveira Barra ; coorientador,
Alessandro Pegoretti. - Florianópolis, SC, 2014.
171 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Eletrofiacção, .
3. Sensor de compressão. 4. Poli (fluoreto de vinilideno).
5. Polipirrol. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II.
Pegoretti, Alessandro. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. IV. Título.

Claudia Merlini

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM POLIPIRROL
PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 01 de setembro de 2014.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Orientador

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Larissa Nardini Carli, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Rosane Michele Duarte Soares, Dra.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Daniela Becker, Dra.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Dedico esta tese à minha querida mãe
Dilce, às minhas irmãs Marisa, Marcia
e Nilva e ao meu amor Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme M. O. Barra pelo total apoio desde que cheguei à UFSC. Agradeço por seu exemplo de bondade, humanismo, caráter e equilíbrio que me mantiveram no caminho durante a realização desta tese. Obrigado pelas conversas, discussões, paciência, incentivo, confiança e inestimável amizade em todos os momentos. Gostaria de agradecer pelo profissional e ser humano maravilhoso que é e por seus ensinamentos que contribuíram para minha formação e evolução como pesquisadora e como pessoa.

Ao Prof. Dr. Alesandro Pegoretti por ter me recebido na *Università degli Studi di Trento* durante o período de doutorado sanduíche, pelo suporte para a realização dessa tese e pelas contribuições relacionadas ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Akira D'Ávila pelo suporte para o início da realização deste trabalho.

Ao Dr. Thiago Medeiros Araújo pelo apoio para a realização do doutorado sanduíche, pela ajuda no desenvolvimento de todo o trabalho, pelas discussões e contribuições e também por todo auxílio e amizade.

Aos colegas e amigos do PoliCom, Sílvia Ramôa, Bruna Rosa, Adriana Silveira, Scheyla Kuester, Giseli Contri, Mylena Carrijo, Rodrigo Cercená, Florência Karin Yamada e José Carlos Ferreira Júnior pela amizade, companheirismo e apoio em todos os momentos e por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho. Agradeço também pelas contribuições e discussões relacionados ao trabalho.

Aos colegas da *Università degli Studi di Trento*, do *Studentato San Bartolameo* e todos os amigos italianos pelos ótimos momentos propiciados durante meu período na Itália.

Ao Laboratório de Materiais da UFSC pela disponibilização dos equipamentos e pela oportunidade de participar de outros projetos de pesquisa.

Ao CNPQ e ao Programa Ciência sem Fronteiras pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado sanduíche, respectivamente.

A toda minha família, em especial à minha mãe pela educação, amor, carinho, apoio e por me ensinar valores importante para a formação da minha personalidade e meu caráter. Às minhas queridas e amadas irmãs, Marisa Merlini Zambiasi, Marcia Merlini e Nilva Merlini pelo amor, carinho, compreensão, amizade e pelo suporte em todos os momentos.

Meu agradecimento especial ao Rodrigo Cornelius pelo companheirismo, amor, carinho, amizade, estímulo, paciência e por estar sempre me apoiando.

A todos meus amigos, em especial à Bianca Juchem, Silvana Boaro, Laila Silveira, Patrícia Juchem Weyh, Paola Mello, Camila Rühmann que mesmo longe, estão sempre presentes.

A todas as demais pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização desta tese.

A educação   a arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo.

Nelson Mandela

Parte desta tese foi publicada nos seguintes periódicos:

1. MERLINI, C.; ALMEIDA, R. D. S.; D'ÁVILA, M. A.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. O. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 179, p. 52-59, 2014.
2. MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; MEDEIROS ARAUJO, T.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749- 15758, 2014.
3. MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; MEDEIROS ARAUJO, T.; PEGORETTI, A. The effect of compressive stress on the electrically resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 186–192, 2014.

Parte desta tese foi publicada nos seguintes congressos científicos:

1. MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Fabricação de nanocompósitos de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol (PVDF/PPy) a partir do processo de eletrofiacção Em: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.
2. MERLINI, C.; RAMÔA, S. D. A. S.; ALMEIDA, R.S.; D'ÁVILA, M.A.; BARRA, G.M.O. Obtenção de compósitos condutores constituídos por nanofibras eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) recobertas com polipirrol (PVDF/PPy). Em: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.
3. MERLINI, C.; BARRA, G. M.O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Fabrication of conducting nanocomposites of the poly(vinylidene fluoride) with polypyrrole nanoparticles by electrospinning technique. In: European Polymer Congress, 2013, Pisa Italy. EPF2013 - Book of Abstracts. Pisa, Italy: European Polymer Federation, 2013. v. 1. p. P3-78.

Depósito de patente

Pedido de depósito de patente intitulada “Desenvolvimento de membrana fibrosa de poli(fluoreto de vinilideno) e polímero intrinsecamente condutor para utilização em sensores de compressão”, foi encaminhada ao Departamento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Outras publicações relevantes relacionadas à tese:

1. MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MÜLLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 971-977, 2012.
2. MERLINI, C.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Conducting polypyrrole-coated banana fiber composites: Preparation and characterization. **Polymer Composites**, v. 34, n. 4, p. 537-543, 2013.
- 3 MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; SCHMITZ, D. P.; RAMÔA, S. D. A. S.; SILVEIRA, A.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, v. 38, p. 18-25, 2014.

RESUMO

Nesta tese foram desenvolvidas membranas eletrofiadas constituídas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polipirrol (PPy) com propriedades eletromecânicas para utilização como materiais eletroativos em sensores de compressão. As membranas eletrofiadas foram preparadas a partir de duas rotas distintas: i) recobrimento da membrana eletrofiada de PVDF com PPy a partir da polimerização oxidativa *in situ* do monômero; ii) técnica de eletrofiação direta, em que as membranas foram obtidas a partir da eletrofiação de uma mistura contendo o PVDF e o PPy dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA). Foi investigado o efeito dos diferentes parâmetros de eletrofiação do PVDF, as condições reacionais para o incorporação do PPy na superfície das fibras eletrofiadas de PVDF e o efeito da quantidade de PPy na estrutura e propriedades das membranas eletrofiadas. As propriedades físico-químicas e as variações da resistividade elétrica durante repetidos ciclos de compressão e descompressão das membranas eletrofiadas foram investigadas e comparadas com membranas densas de PVDF/PPy.DBSA. A morfologia, resistividade elétrica, propriedades mecânicas e resposta eletromecânica foram substancialmente influenciadas pelo método de preparação e pela quantidade de PPy presente na membrana. As membranas obtidas pelos diferentes métodos apresentaram variação na resistividade elétrica sob tensão de compressão, porém, a magnitude da resposta e sua reprodutibilidade foi significativamente diferente de acordo com a morfologia e a quantidade de PPy presente na membrana. Membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA obtidas por eletrofiação direta apresentaram variação na resistividade elétrica superior às membranas obtidas pelos outros métodos. A máxima variação na resistividade elétrica foi obtida para a membrana eletrofiada de PVDF/PPy.DBSA contendo 13 %m de PPy.DBSA, com variações de 9 ordens de grandeza, apresentando uma redução de 10^{16} até $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, com a aplicação de tensão de compressão de até 5 MPa. Essa peculiar resposta pode ser atribuída à formação de uma rede condutora induzida pela tensão de compressão. Considerando as significativas mudanças na resistividade e a reprodutibilidade da resposta depois de repetidos ciclos de compressão e descompressão, essas membranas eletrofiadas tem grande potencial para serem utilizadas como materiais sensíveis a esforços compressivos.

Palavras chave: Eletrofiação, sensor de compressão, poli (fluoreto de vinilideno), polipirrol, polimerização oxidativa *in situ*.

ABSTRACT

In this thesis were developed non-woven electrospun mats of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and polypyrrole (PPy) with pressure-sensitive electrical resistivity for pressure sensors applications. The electrospun mats were produced by two different approaches: i) an indirect method, in which the PVDF electrospun mats were coated with PPy through pyrrole oxidative polymerization and ii) direct electrospinning technique, in which fibers were electrospun from a mixture containing PVDF, and PPy particles synthesized by using dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) as a dopant. The effect of PVDF electrospinning parameters, the reaction conditions to coat the electrospun PVDF mats surface with PPy, and the PPy amount on the structure and properties of electrospun mats were investigated. It were investigated the physicochemical properties and the electrical resistivity changes during loading-unloading compressive cycles of electrospun mats and compared with PVDF/PPy.DBSA dense films. The morphology, electrical resistivity, mechanicals properties and electromechanical response were significantly influenced by the preparation method and the PPy amount present on the mat. The mats obtained through different techniques displayed electrical resistivity changes under compressive stress. However, the magnitude of response and the reproducibility were plenty different according to the morphology and PPy amount on the mat. PVDF/PPy.DBSA electrospun mats prepared by direct electrospinning showed higher electrical resistivity changes than the membranes obtained by others techniques. The maximum sensitivity was obtained for the PVDF/PPy.DBSA electrospun mat containing 13 wt% of PPy.DBSA, and manifests an electrical resistivity drop of 9 orders of magnitude, i.e. from 10^{16} to 10^7 Ω .cm under application of a compressive stress of 5 MPa. This peculiar response can be attributed to the formation of stress-induced conducting pathways in the electrospun network. Considering the remarkable resistivity change and the reproducibility of the phenomenon after repeated loading-unloading cycles, these mats have potential to be used as pressure-sensitive materials.

Keywords: Electrospinning, pressure sensor, poly(vinylidene fluoride), polypyrrole, in situ oxidative polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do dispositivo utilizado no processo de eletrofiação.	42
Figura 2 - Imagens selecionadas de um vídeo representando (a) a evolução do formato da gota de uma solução de poli (óxido etileno) com a aplicação de uma tensão (o tempo zero corresponde à fotografia em que o jato aparece pela primeira vez) e (b) instabilidade do jato polimérico.	43
Figura 3 - Esquema ilustrativo da evolução do jato fibroso com o aumento da tensão aplicada à solução.	47
Figura 4 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros intrinsecamente condutores.	50
Figura 5 - Faixa de valores de condutividade elétrica para alguns polímeros condutores dopados com diferentes agentes oxidantes ou redutores, em comparação às outras classes de materiais.	52
Figura 6 - Estrutura eletrônica do (a) PPy neutro, (b) formação do polaron na dopagem parcial do PPy e (c) formação do bipolaron no PPy completamente dopado.	53
Figura 7 - Diagrama eletrônico de energia para (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e (d) PPy completamente dopado.	54
Figura 8 - Oxidação do pirrol com FeCl_3 resultando no PPy. Cerca de uma em cada três unidades é protonada.	54
Figura 9 - Estrutura química do DBSA.	56
Figura 10 - Formação de caminhos condutores com a aplicação de uma tensão de compressão em membranas densas, constituídas por uma matriz isolante e por uma fase dispersa de polímero condutor.	61
Figura 11 - Diagrama esquemático da área de superfície de uma (a) membrana densa e (b) membrana eletrofiada, constituídas por uma mistura de polímero isolante e condutor.	63
Figura 12 - Representação da estrutura da unidade de repetição do PVDF.	64
Figura 13 - Representação esquemática mostrando a estrutura cristalina do PVDF com (a) fase α apolar e (b) fase β polar.	65
Figura 14 - Esquema ilustrativo da síntese oxidativa do pirrol.	68
Figura 15 - Fluxograma dos métodos utilizados para a preparação das membranas de PVDF e polipirrol.	69
Figura 16 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa <i>in situ</i> do pirrol na presença da membrana eletrofiada de PVDF.	70
Figura 17 - Fotografia do arranjo experimental utilizado para as medidas de resistividade elétrica pelo método quatro pontas.	74
Figura 18 - Fotografia do dispositivo para medição da resistividade elétrica, destacando-se o diâmetro do suporte da amostra (d) e a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (g).	75
Figura 19 - Aparato experimental para as medidas eletromecânicas.	78
Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções DMF/acetona com diferentes concentrações de PVDF.	82

Figura 21 - Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas a partir de soluções com diferentes frações mássicas de PVDF: (a) 2,5 %m, (b) 5 %m, (c) 10 %m, (d) 15 %m, (e) 20 %m e (f) 25 %m, com vazão de alimentação de 2,5 mL.h ⁻¹ , tensão de 15 kV e distância entre agulha e coletor de 30 cm. Nas micrografias (e) e (f) o diâmetro médio das fibras também está apresentado....	83
Figura 22 - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF como função da tensão aplicada: (a) 10 kV, (b) 15 kV e (c) 17,5 kV, para solução com concentração de 20 %m de PVDF a uma distância entre agulha e coletor de 30 cm e vazão de alimentação de 2,5 mL.h ⁻¹ . O diâmetro médio das fibras também está apresentado.....	85
Figura 23 - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF como função da vazão de alimentação: (a) 0,5 mL.h ⁻¹ e (b) 1,0 mL.h ⁻¹ e (c) 2,5 mL.h ⁻¹ , para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV, distância entre agulha e coletor de 30 cm. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.....	86
Figura 24 - MEV das membranas eletrofiadas de PVDF com distância entre agulha e coletor de: (a, b) 10 cm, (c, d) 15 cm, (e, f) 23 cm e (g, h) 30 cm, para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV e vazão de alimentação de 2,5 mL.h ⁻¹ . Nas micrografias (f) e (h) o diâmetro médio das fibras também está apresentado.....	87
Figura 25 - Espectros de FTIR das membranas eletrofiadas de PVDF com distância entre agulha e coletor de: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 23 cm e (d) 30 cm, para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV e vazão de alimentação de 2,5 mL.h ⁻¹ . O espectro do PVDF em pó (e) também é apresentado.....	89
Figura 26 - Resistividade elétrica das membranas constituídas por fibras de PVDF recobertas com PPy como função da concentração de pirrol no meio reacional, com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	92
Figura 27 - Micrografias de MEV: (a) PPy, (b) membrana eletrofiada de PVDF e fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy preparadas com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1 e concentrações de Py de (c) 0,01 mol.L ⁻¹ , (d) 0,03 mol.L ⁻¹ , (e) 0,05 mol.L ⁻¹ e (f) 0,1 mol.L ⁻¹	93
Figura 28 - Curvas representativas de tensão <i>versus</i> deformação: (a) PVDF e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (b) 0,01 mol.L ⁻¹ , (c) 0,05 mol.L ⁻¹ e (d) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	95
Figura 29 - Espectros de FTIR do (a) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (b) 0,01 mol.L ⁻¹ , (c) 0,05 mol.L ⁻¹ e (d) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	97
Figura 30 - Difrátogramas de DRX do (a) PVDF, (b) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (c) 0,01 mol.L ⁻¹ , (d) 0,05 mol.L ⁻¹ e (e) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	98
Figura 31 - Espectros de XPS de (a) PVDF, (b) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de Py de (c) 0,01 mol.L ⁻¹ , (d) 0,05 mol.L ⁻¹ e (e) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	99

Figura 32 - Interação proposta entre os grupos funcionais –C–F do PVDF e –N–H do PPy.....	100
Figura 33 - Espectro de XPS do nitrogênio 1s: (a) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de pirrol de (b) 0,01 mol.L ⁻¹ , (c) 0,05 mol.L ⁻¹ e (d) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	101
Figura 34 - Estrutura química proposta para a unidade de repetição do polipirrol.....	102
Figura 35 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy e das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py, com razão molar FeCl ₃ .6H ₂ O/Py de 2/1.....	103
Figura 36 - Curvas de DSC do (a) PVDF e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) 0,01 mol.L ⁻¹ , (c) 0,05 mol.L ⁻¹ e (d) 0,1 mol.L ⁻¹ , com razão molar FeCl ₃ /Py de 2/1.....	104
Figura 37 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (a) 0,01 mol.L ⁻¹ , (b) 0,05 mol.L ⁻¹ e (c) 0,1 mol.L ⁻¹	107
Figura 38 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) 0,01 mol.L ⁻¹ , (c) 0,05 mol.L ⁻¹ e (d) 0,1 mol.L ⁻¹	109
Figura 39 - MEV-FEG do PPy.DBSA.....	111
Figura 40 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções de PVDF em DMF/acetona contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA.....	112
Figura 41 - Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas: (a, b) PVDF puro (c, d) PVDF/PPy.DBSA_3, (e, f) PVDF/PPy.DBSA_13 e (g, h) PVDF/PPy.DBSA_23. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.....	113
Figura 42 - Micrografias de TEM das fibras eletrofiadas: (a, b) PVDF puro e (c, d) PVDF/PPy.DBSA_13.....	114
Figura 43 - Espectros de FTIR do (a) PPy.DBSA e membranas eletrofiadas de (b) PVDF, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.....	117
Figura 44 - Difrátogramas de DRX do (a) PVDF, (b) PPy.DBSA, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.....	118
Figura 45 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy.DBSA e das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA com diferentes concentrações de PPy.DBSA.....	119
Figura 46 - Curvas de DSC das membranas eletrofiadas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.....	120
Figura 47 - Curvas de DMA apresentando (a) módulo de armazenamento e (b) tangente de perda em função da temperatura para as membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA.....	122

Figura 48 - Curvas representativas de tensão <i>versus</i> deformação das membranas eletrofiadas: (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.....	123
Figura 49 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas eletrofiadas: (a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.	125
Figura 50 - Esquema ilustrativo da formação de caminhos condutores nas membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA sem compressão e após a aplicação de uma tensão compressão externa.	126
Figura 51 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão para as membranas eletrofiadas: (a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.	127
Figura 52 - Efeito da fração mássica de PPy.DBSA na resistividade elétrica das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA.	129
Figura 53 - Micrografias de MEV-FEG das membranas densas: (a,b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c,d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e,f)PVDF/PPy.DBSA_23.	130
Figura 54 - Espectros de FTIR do (a) PPy.DBSA, (b) PVDF, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.	132
Figura 55 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy.DBSA e membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA com diferentes frações mássicas de PPy.DBSA.....	133
Figura 56 - Curvas de DSC das membranas densas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.	134
Figura 57 - Curvas de DMA apresentando (a) módulo de armazenamento e (b) tangente de perda como função da temperatura para as membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.	136
Figura 58 - Curvas representativas de tensão <i>versus</i> deformação das membranas densas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.....	137
Figura 59 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão para as membranas densas: (a) PVDF/PPy.DBSA_9, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.	139
Figura 60 - Esquema representativo da distribuição do aditivo condutor na matriz PVDF e formação de uma rede condutora induzida pela tensão de compressão nas membranas densas de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA: (a) abaixo do limiar de percolação (3 %m PPy.DBSA), (b) no limiar de percolação (5 %m PPy.DBSA); (c) acima do limiar de percolação (9 %m PPy.DBSA), (d) bem acima do limiar de percolação (13 %m PPy.DBSA) e (e) muito acima do limiar de percolação (23 %m PPy.DBSA).....	141
Figura 61 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão para: (a) PVDF/PPy.DBSA_9, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.....	143

Figura 62 - Esquema ilustrativo da formação de novos caminhos condutores antes e após a aplicação de uma tensão de compressão: (a) membranas de PVDF recobertas com PPy, (b) membranas densas de PVDF/PPy.DBSA e (c) membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA.146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros experimentais e da solução utilizados para a obtenção das membranas eletrofiadas de PVDF.	69
Tabela 2 - Composições das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA.	71
Tabela 3 - Análise elementar de CHN do PVDF, PPy e membranas de PVDF/PPy com diferentes concentrações de pirrol, com razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$ de 2/1 e percentual de PPy incorporado nas fibras de PVDF.	94
Tabela 4 - Propriedades de tração das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com concentrações de Py de 0,01, 0,05 e 0,1 mol.L^{-1} , com razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$ de 2/1.	95
Tabela 5 - Composição elementar obtida por XPS para o PPy, membranas de PVDF e de PVDF/PPy.	99
Tabela 6 - Razão molar Cl/N e C/N, proporção de variedades de N e grau de dopagem obtidos através da técnica de XPS para o PPy puro e PVDF/PPy.	102
Tabela 7 – Resultados de DSC das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py.	104
Tabela 8 - Variação máxima da resistividade elétrica nas membranas de PVDF/PPy sob tensão de compressão nos ciclos 1, 2, 10, 15 e 25.	106
Tabela 9 - Condutividade iônica, viscosidade aparente das soluções de PVDF contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e tensão aplicada durante a eletrofiação.	112
Tabela 10 - Área de superfície específica, diâmetro das fibras e resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA.	115
Tabela 11 - Análise elementar de CHN do PVDF, PPy.DBSA e PVDF/PPy.DBSA e quantidade de polipirrol presente nas membranas eletrofiadas.	116
Tabela 12 – Resultados de DSC das membranas eletrofiadas de PVDF puro e PVDF/PPy.DBSA.	121
Tabela 13 - Propriedades de tração das membranas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.	123
Tabela 14 – Resultados de DSC das membranas densas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássica de PPy.DBSA.	135
Tabela 15 - Propriedades de tração das membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.	138
Tabela 16 - Variação máxima da resistividade elétrica nas membranas densas PVDF/PPy.DBSA sob tensão de compressão nos ciclos 1, 2, 10, 15 e 25.	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

At.%	Razão atômica em área
ATR	Reflexão total atenuada
B.C.	Banda de condução
BET	Método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller
B.V.	Banda de valência
c	Constante
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
Cl	Cloro
C_{PIC}	Concentração de polímero condutor
CSA	Ácido canforsulfônico
Cu	Cobre
K	Potássio
$Cu-K_{\alpha}$	Feixe de radiação monocromática
d	Diâmetro
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DMA	Análise termodinâmica-mecânica
DMF	Dimetilformamida
DrTG	Derivada primeira da variação de massa
DRX	Espectrometria fotoeletrônica de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo elástico
e	Unidade de carga eletrônica ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
E'	Módulo de armazenamento
eV	Elétron volt
F	Flúor
f	Fração mássica do aditivo condutor
$FeCl_3$	Cloreto férrico
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Cloreto férrico hexahidratado
f_p	Fração mássica no limiar de percolação
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	Distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança
H_2O	Água
HCl	Ácido clorídrico
I	Corrente elétrica
m/m	Fração massa/massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
mol%	Porcentagem em mol

M_w	Massa molar ponderal média
n	Concentração de portadores de carga
N	Nitrogênio
N_2	Gás nitrogênio
NaDEHS	di-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio
N_m	Nitrogênio presente na membrana
N_{PIC}	Nitrogênio presente no polímero condutor puro
O	Oxigênio
P.A.	Pureza analítica
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PEDOT	Poli (3,4 etileno dioxitiofeno)
PEO	Poli (óxido de etileno)
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PPP	Poli (p-fenileno)
PPy	Polipirrol
PPy.DBSA	Polipirrol dopado com DBSA
Pt	Politiofeno
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
Py	Pirrol
R	Resistência
SBS	Poli (estireno-b-butadieno-b-estireno)
SEBS	Poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-etileno)
t	Expoente crítico
$\tan \delta$	Tangente de perda
TCTC	Trans-cis-trans-cis
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TTTT	Zig-zag planar trans
u.a.	Unidade arbitrária
V	Diferença de potencial elétrico
w	Espessura da amostra
X_c	Grau de cristalinidade
XPS	Espectrometria fotoeletrônica de raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase cristalina alfa
β	Fase cristalina beta
γ	Fase cristalina gama
δ	Fase cristalina delta
ΔH_f	Entalpia de fusão da amostra
ΔH_f^*	Entalpia de fusão para o PVDF perfeitamente cristalino
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade dos portadores de carga
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
Ω	Ohm
$\Omega.cm$	Ohm centímetro
\varnothing	Diâmetro
ϕ	Fração mássica do PVDF na mistura
%	Porcentagem
%m	Fração em massa
ε	Deformação
σ	Tensão
$^{\circ}$	Grau
$^{\circ}C$	Grau Celsius
$^{\circ}C.min^{-1}$	Grau Celsius por minuto
μm	Micrometro
μS	Microsiemens
2θ	Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	35
1.1 OBJETIVOS	39
1.1.1 Objetivo Geral.....	39
1.1.2 Objetivos Específicos	39
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
2.1 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO	41
2.1.1 Parâmetros da solução.....	43
2.1.1.1 Concentração e viscosidade da solução	44
2.1.1.2 Propriedades do solvente	44
2.1.1.3 Condutividade da solução	45
2.1.2 Parâmetros do processo.....	46
2.1.2.1 Tensão elétrica	46
2.1.2.2 Distância entre a agulha e o coletor	47
2.1.2.3 Vazão de alimentação	48
2.1.3 Parâmetros ambientais.....	48
2.2 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	49
2.2.1 Polipirrol.....	52
2.2.2 Eletrofiação de polímeros intrinsecamente condutores	55
2.2.2.1 Eletrofiação do polímero condutor puro	55
2.2.2.2 Eletrofiação de uma mistura de polímero condutor e polímero isolante.....	57
2.2.2.3 Eletrofiação de um polímero isolante e posterior recobrimento com um polímero condutor.....	58
2.2.3 Utilização de membranas eletrofiadas de polímeros condutores em sensores de compressão	59
2.2.3.1 Sensores de compressão baseados em membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.....	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 MATERIAIS	67
3.2 MÉTODOS	67
3.2.1 Síntese do polipirrol.....	67
3.2.2 Preparação das membranas de PVDF por eletrofiação.....	68
3.2.3 Preparação das membranas de PVDF e polipirrol	69
3.2.3.1 Polimerização oxidativa <i>in situ</i> do monômero na presença da	

membrana eletrofiada de PVDF.	69
3.2.3.2 Eletrofição da solução de PVDF/PPy.DBSA	70
3.2.3.3 Preparação das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA	71
3.3 CARACTERIZAÇÃO	72
3.3.1 Viscosidade Brookfield	72
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	72
3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	72
3.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	73
3.3.5 Determinação da resistividade elétrica pelo método 4 pontas	73
3.3.6 Determinação da resistividade elétrica pelo método 2 pontas	74
3.3.7 Análise elementar (CHN)	75
3.3.8 Resistência à tração	75
3.3.9 Difração de Raios-X.....	76
3.3.10 Espectrometria fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	76
3.3.11 Análise termogravimétrica (TGA)	76
3.3.12 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	77
3.3.13 Análise termodinâmica-mecânica (DMA)	77
3.3.14 Ensaio eletromecânico	77
3.3.15 Condutividade iônica	79
3.3.16 Densidade	79
3.3.17 Área de superfície pelo método BET.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1 ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PVDF	81
4.1.1 Considerações finais	90
4.2 FIBRAS ELETROFIADAS DE PVDF RECOBERTAS COM POLIPIRROL	91
4.2.1 Considerações finais	110
4.3 MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVDF/PPy.DBSA	111
4.3.1. Considerações finais	128
4.4 MEMBRANAS DENSAS DE PVDF/PPy.DBSA.....	129

4.4.1. Considerações finais 144

5 ANÁLISE COMPARATIVA DA REPOSTA ELETROMECHANICA

DAS MEMBRANAS DE PVDF/PPy 145

CONCLUSÕES 147

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 149

REFERÊNCIAS 151

APÊNDICE A - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e

(d) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 163

APÊNDICE B - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas:

(a) PVDF/PPy.DBSA_5, (b) PVDF/PPy.DBSA_9 e (c) PVDF/PPy.DBSA_19.

O diâmetro médio das fibras também está apresentado. 164

APÊNDICE C - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão

de compressão e descompressão das membranas eletrofiadas de (a) PVDF,

(b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_5, (d) PVDF/PPy.DBSA_13,

(e) PVDF/Py.DDBSA_19, (f) PVDF/Py.DDBSA_23. 165

APÊNDICE D - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas

de PVDF/PPy.DBSA_13 após (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos consecutivos

de compressão e descompressão. 167

APÊNDICE E - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão

de compressão até 2,5 MPa e descompressão das membranas eletrofiadas

de (a) PVDF/PPy.DBSA_13 e (b) PVDF/PPy.DBSA_23. 168

APÊNDICE F - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão

de compressão e descompressão das membranas densas de

(a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_5, (c) PVDF/PPy.DBSA_9,

(d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23. 169

APÊNDICE G - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão

de compressão até 2,5 MPa e descompressão das membranas densas de:

(a) PVDF/PPy.DBSA_9 e (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e

(c) PVDF/PPy.DBSA_23..... 171

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os estudos relacionados ao desenvolvimento de misturas poliméricas condutoras com propriedades adequadas para aplicação em sensores de compressão têm aumentado significativamente, pela possibilidade de aplicação destes materiais em diferentes dispositivos, como em sensores de compressão na robótica, interruptores sensíveis ao toque, dispositivos protéticos e sistemas de controle remoto, entre outros. Uma importante característica para aplicação de um material polimérico condutor em sensores de compressão é a habilidade de o material mudar a resistividade elétrica com a aplicação de tensões de compressão (SAU, CHAKI e KHASTGIR, 2000). Além disso, é desejável que materiais sensíveis à compressão apresentem alta sensibilidade, resposta rápida e linear e reprodutibilidade (SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005).

O desenvolvimento de sensores de compressão baseados em misturas poliméricas condutoras é uma alternativa interessante, pois esses materiais combinam a condutividade elétrica, flexibilidade, facilidade de processamento associado ao baixo custo e simplicidade na fabricação do dispositivo. Misturas poliméricas com propriedades elétricas sensíveis à compressão têm sido normalmente preparadas pela adição de aditivos condutores, tais como polímeros condutores (BRADY, DIAMOND e LAU, 2005; RADHAKRISHNAN e KAR, 2005; SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; PYO e HWANG, 2009), negro de carbono (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001; JOB *et al.*, 2003; KNITE *et al.*, 2004) e grafite (BERUTO, CAPURRO e MARRO, 2005) em matrizes poliméricas isolantes, como polímeros termoplásticos ou borrachas insaturadas.

As mudanças na resistividade elétrica durante ciclos de compressão e decompressão podem ser explicadas com base na teoria da percolação (ISHIGURE *et al.*, 1999). Sob aplicação de uma tensão de compressão, a resistividade elétrica de membranas densas diminui devido à reorganização dos domínios de polímero condutor, que resulta na formação de uma rede condutora e, conseqüentemente reduz a resistividade elétrica. Quando a compressão é retirada, os caminhos condutores são desfeitos e a condutividade elétrica retorna ao valor inicial, sem compressão. (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001; KNITE *et al.*, 2004)

A resposta elétrica desses materiais sob aplicação de tensão de compressão e decompressão depende de vários fatores, tais como, estrutura, concentração, distribuição e dispersão do aditivo condutor,

interação química entre os componentes, propriedades físicas da matriz polimérica, entre outros. Além disso, as condições de testes, métodos de preparação, incluindo os níveis de tensão aplicada e os valores de temperatura, influenciam diretamente a sensibilidade de resposta do material. (SAU, CHAKI e KHASTGIR, 2000; KNITE *et al.*, 2004)

A resposta eletromecânica de misturas poliméricas baseadas em polímeros condutores (PICs), preparadas principalmente por métodos de processamentos como mistura por fusão ou solução, têm sido estudadas por diversos autores (BRADY, DIAMOND e LAU, 2005; RADHAKRISHNAN e KAR, 2005; SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; KALASAD *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2011a; MERLINI *et al.*, 2014b). De uma maneira geral, variações na resistividade elétrica entre 1 e 5 ordens de grandeza têm sido reportadas, usualmente com reposta entre 10^3 e $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. No entanto, a maioria dessas membranas densas sensíveis à compressão apresenta algum grau de histerese após subseqüentes ciclos de compressão. Um dos principais desafios na pesquisa e desenvolvimento de sensores eletromecânicos é a obtenção de um material com sensibilidade adequada utilizando-se baixas quantidades de aditivo condutor de modo a minimizar problemas de processamento e depreciação das propriedades mecânicas da matriz isolante (BARRA *et al.*, 2001).

Diversas estratégias têm sido investigadas para aumentar a sensibilidade e reprodutibilidade desses sistemas poliméricos. Uma alternativa interessante é o desenvolvimento de membranas poliméricas densas, utilizando aditivos condutores com maior razão de aspecto, como por exemplo, fibras recobertas com polímeros intrinsecamente condutores, tais como polipirrol (PPy) ou polianilina (PANI) (SOUZA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2011; MERLINI *et al.*, 2014d). Esses materiais podem ser preparados através de métodos eletroquímicos ou polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença de fibras poliméricas isolantes, naturais ou sintéticas. A geometria do aditivo condutor, especialmente a razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) desempenha um papel importante na formação de uma rede condutora na matriz de polímero isolante. Assim, aumentando-se a razão de aspecto do aditivo condutor o limiar de percolação da mistura polimérica pode ser diminuído, isto é, menor fração mássica é necessária para que seja atingido um contato físico entre as fibras, quando comparado às misturas contendo partículas esféricas. (MERLINI *et al.*, 2012) Testes eletromecânicos têm demonstrado que misturas poliméricas preparadas a partir de fibras recobertas com polímeros condutores podem ser utilizadas em

dispositivos sensíveis a compressão, combinando a condutividade elétrica com a sensibilidade a compressão (MERLINI *et al.*, 2014d).

Outra alternativa promissora é o desenvolvimento de membranas constituídas por fibras baseadas em polímeros condutores (CULLINAN *et al.*, 2012). Dentre as técnicas utilizadas no desenvolvimento desses materiais, destaca-se a eletrofiação devido à versatilidade e simplicidade dessa técnica. A eletrofiação permite o desenvolvimento de membranas poliméricas constituídas de fibras aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional. As vantagens oferecidas pelas membranas eletrofiadas a partir de polímeros condutores são elevada área de superfície (até 10^3 vezes maior em comparação com micro fibras) (ARAUJO *et al.*, 2013) e estrutura porosa, associada com as propriedades elétricas dos polímeros condutores (HUANG *et al.*, 2003; CHRONAKIS, GRAPENSON e JAKOB, 2006; JI *et al.*, 2010; LIN, LI e YANG, 2012). O desenvolvimento de membranas eletrofiadas é uma estratégia para aumentar a sensibilidade e resposta do material, uma vez que, sob aplicação de uma tensão de compressão, a estrutura e a morfologia apresentada por essas membranas facilita o contato entre as fibras condutoras.

No processo de eletrofiação, um elevado campo elétrico (aproximadamente 1 kV.cm^{-1}) é aplicado à seringa pela qual o polímero é alimentado. Quando o campo elétrico aplicado sobrepõe a tensão superficial e as forças viscosas da gota, um jato carregado da solução polimérica é ejetado. Durante o trajeto até o coletor, o jato exhibe regiões de instabilidade, o solvente evapora e fibras sólidas são depositadas no coletor (HUANG *et al.*, 2003; ARAUJO *et al.*, 2013). Membranas eletrofiadas constituídas de fibras condutoras podem ser produzidas por diferentes rotas: (i) técnica de eletrofiação direta, em que as fibras são eletrofiadas a partir de uma dispersão do polímero condutor ou por uma mistura contendo um polímero isolante e o polímero condutor disperso em um solvente comum (NORRIS *et al.*, 2000; CHRONAKIS, GRAPENSON e JAKOB, 2006; BAGHERI e AGHAKHANI, 2012; LIN, LI e YANG, 2012; SUJITH *et al.*, 2012; MERLINI *et al.*, 2014c); ou (ii) método indireto, em que a membrana fibrosa do polímero isolante é preparada por eletrofiação e posteriormente, recoberta com um polímero condutor, como PPy ou PANI, através da polimerização oxidativa *in situ* do monômero (LEE *et al.*, 2009; JI *et al.*, 2010; YU, DAI e LAN, 2011; AZNAR-CERVANTES *et al.*, 2012; MERLINI *et al.*, 2014a).

Devido à insolubilidade dos polímeros condutores em solventes orgânicos, a eletrofiação desses materiais puros ainda é restrita. Dessa

forma, a eletrofiação de uma mistura contendo polímero condutor e polímero isolante é uma alternativa interessante, pois além de facilitar a obtenção de fibras eletrofiadas é possível aliar as propriedades do polímero isolante com as propriedades do polímero condutor.

Considerando a importância da escolha da matriz polimérica para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas condutoras com propriedades adequadas para aplicação em sensores de compressão, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) mostra-se como um polímero apropriado, devido as suas características piezelétricas, juntamente com as propriedades mecânicas superiores e fácil processabilidade (HUANG *et al.*, 2003). Sensores piezelétricos baseados em membranas densas e eletrofiadas de PVDF têm sido obtidos com sucesso e descritos por diversos autores (DARGAHI *et al.*, 2007; CHANG *et al.*, 2010; PERSANO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013). Esses materiais são normalmente usados em dispositivos piezelétricos para medir forças ou deformações, em microescala em termos de deslocamento, especialmente aquelas de natureza dinâmicas, tais como vibrações, acelerações e oscilações (CULLINAN *et al.*, 2012). Tais dispositivos apresentam sensibilidade em regimes de baixa pressão (<10 kPa) (PERSANO *et al.*, 2013) e operam a partir da reorganização dos dipolos cristalinos (vetor polarização) em resposta a tensão aplicada (CULLINAN *et al.*, 2012). No entanto, a resposta desses sensores piezelétricos pode sofrer oscilações devido a interferências externas indesejáveis como ruídos ou vibrações mecânicas, eletricidade estática e mudanças de temperaturas (PERSANO *et al.*, 2013). Além disso, requerem dispositivos de alta impedância de entrada para tratamento de dados (KNITE *et al.*, 2004).

Diversos trabalhos na literatura reportam interessantes resultados focados na produção e caracterização de misturas de PVDF com PPy ou PANI. No entanto, apenas no trabalho reportado por RADHAKRISHNAN e KAR (2002) são investigadas as propriedades de misturas condutoras de PVDF/PANI com estrutura densa para aplicação em sensores de compressão. Entretanto, não foram encontrados na literatura estudos focados no desenvolvimento de membranas eletrofiadas baseadas em PVDF/PPy para aplicação em sensores de compressão. As membranas eletrofiadas de PVDF/PPy podem ser empregadas em sensores capazes de gerar uma variação notável de resistividade elétrica em maiores níveis de tensão de compressão (0,1 – 5 MPa) e não sofrem interferências de sinais causados por vibrações externas (MERLINI *et al.*, 2014c).

Diferentemente dos sistemas de PVDF, baseados no conceito piezelétrico, em misturas de PVDF/PPy, as mudanças na resistividade elétrica sob aplicação de uma tensão de compressão podem ser explicadas com base na teoria da percolação, conforme descrito anteriormente, devido à presença do polímero condutor (ISHIGURE *et al.*, 1999).

Baseado nesse contexto, o foco desse trabalho é a obtenção de membranas eletrofiadas constituídas de fibras de PVDF e PPy a partir da técnica de eletrofição e a investigação de sua estrutura, propriedades e variação da resistividade elétrica sob aplicação de uma tensão de compressão, visando a aplicação dessas membranas como elementos eletroativos em sensores de compressão. O caráter inovador desta tese está relacionado ao desenvolvimento de uma membrana eletrofiada constituída de fibras aleatoriamente distribuídas que apresenta uma maior área de superfície quando comparada a membrana densa. O aumento da área de superfície é uma estratégia para aumentar a sensibilidade das membranas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta tese é o desenvolvimento de membranas eletrofiadas constituídas de PVDF e PPy para serem utilizadas como material eletroativo em sensores de compressão.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência dos parâmetros de eletrofição na morfologia das membranas de PVDF puro.
- Desenvolver membranas eletrofiadas de PVDF/PPy a partir de duas rotas distintas: i) recobrimento das membranas eletrofiadas de PVDF com PPy através da polimerização oxidativa *in situ* e ii) eletrofição direta, em que membranas são eletrofiadas a partir de uma mistura dos dois componentes em um mesmo solvente.
- Investigar o efeito dos métodos de preparação e variáveis de processamento na estrutura e propriedades das membranas eletrofiadas.

- Estudar a variação da resistividade elétrica com a aplicação de tensão de compressão e avaliar se as membranas apresentam propriedades elétricas sensíveis à compressão que viabilizem a utilização em sensores de compressão.
- Comparar as propriedades e a resposta eletromecânica das membranas eletrofiadas com as membranas densas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

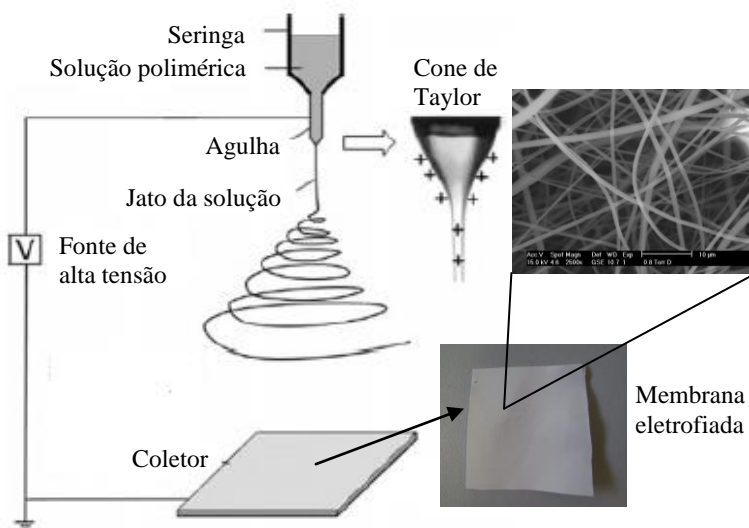
2.1 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Os primeiros relatos a respeito do processo de eletrofiação ou fiação eletrostática (*electrospinning*) ocorreram em 1902 com as patentes depositadas por Cooley (COOLEY, 1902) e Morton (MORTON, 1902). FORMHALS (1934) descreveu pela primeira vez, em patente depositada em 1934, o processo de eletrofiação de polímeros para a obtenção de membranas à base de poli (acetato de celulose). Entre 1964 e 1969, Taylor contribuiu com a eletrofiação a partir do modelamento matemático do cone formado pela gota de fluido sob o efeito de um campo elétrico, que é hoje em dia conhecido como cone de Taylor. Apesar desses importantes desenvolvimentos, somente a partir da década de 90 o processo de eletrofiação ganhou atenção no meio acadêmico, devido às atividades de pesquisa do grupo de Reneker. (DOSHI e RENEKER, 1995).

A eletrofiação é um processo relativamente simples e versátil utilizado para produzir membranas constituídas de fibras de uma ampla variedade de polímeros, com diâmetros que variam de 10 nanômetros (nm) até 10 micrometros (μm) (FRIDRIKH *et al.*, 2003) e comprimento que pode chegar a quilômetros, com alta área de superfície (por exemplo, fibras de PVDF com 850 nm apresentam área de superfície de $7,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (MERLINI *et al.*, 2014c), notável porosidade, alta permeabilidade e elevada flexibilidade estrutural (CHRONAKIS, 2010). Uma das principais limitações do processo de eletrofiação é a baixa taxa de produção que pode variar entre 0,1 a $3 \text{ g}.\text{min}^{-1}$ dependendo do equipamento (TEO, INAI e RAMAKRISHNA, 2011).

De uma maneira geral, a configuração do arranjo experimental utilizado para a eletrofiação consiste basicamente de três componentes: uma fonte de alta tensão, um dispositivo de alimentação, geralmente uma seringa contendo uma agulha metálica e um coletor metálico, conforme exemplo mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática do dispositivo utilizado no processo de eletrofiiação.

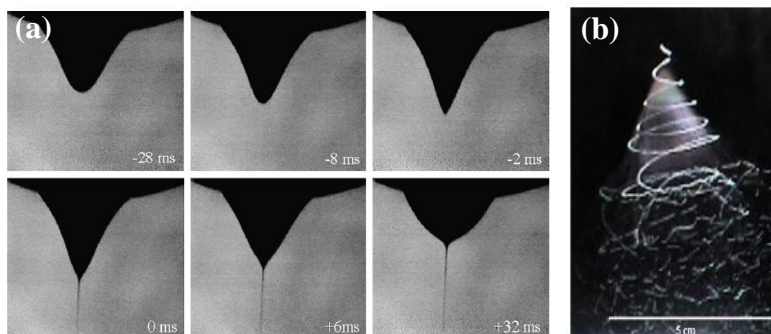


Fonte: Adpatado de LI e XIA (2004).

No processo de eletrofiiação, a solução polimérica, previamente dissolvida em um solvente adequado, é introduzida em uma seringa. Com o auxílio de uma bomba de infusão, a solução é alimentada até a ponta da agulha ou capilar a uma taxa controlada. Quando uma tensão elétrica (geralmente entre 1 e 30 kV) é aplicada, ocorre a formação de um campo elétrico entre o capilar que contém a solução polimérica e a placa coletora metálica aterrada. A gota pendente na ponta da agulha torna-se eletricamente carregada e as cargas elétricas são homogeneamente distribuídas na superfície do fluido (LI e XIA, 2004; CHRONAKIS, 2010). A gota da solução apresentará dois efeitos simultâneos: repulsão eletrostática entre as cargas de mesmo sinal na superfície do fluido e atração perante as cargas de sinais opostos, (localizadas no coletor) exercida pelo campo elétrico externo. Sob ação dessas forças a gota irá alongar-se, deformando-se em um formato cônico, conhecido como Cone de Taylor. Aumentando ainda mais a tensão aplicada, até que um valor crítico de campo elétrico seja alcançado, as forças de repulsão/atração eletrostáticas se tornarão mais fortes sobrepondo-se à tensão superficial e as forças viscosas da gota, fazendo com que um jato carregado do fluido seja ejetado em direção ao

coletor (Figura 2 (a)). O jato inicia um processo de alongamento e chicoteando levando a formação de um fio longo e fino que é continuamente alongado (Figura 2 (b)). Durante o percurso entre a ponta da agulha e o coletor, ocorre a evaporação do solvente e fibras sólidas são depositadas na placa condutora, formando uma membrana constituída de fibras aleatoriamente distribuídas, conforme detalhe apresentado na Figura 1. (HUANG *et al.*, 2003; BHARDWAJ e KUNDU, 2010; CHRONAKIS, 2010)

Figura 2 - Imagens selecionadas de um vídeo representando (a) a evolução do formato da gota de uma solução de poli (óxido etileno) com a aplicação de uma tensão (o tempo zero corresponde à fotografia em que o jato aparece pela primeira vez) e (b) instabilidade do jato polimérico.



Fonte: RENEKER e YARIN (2008)

A morfologia e o diâmetro das fibras obtidas por eletrospinning são influenciadas por diferentes parâmetros, que podem ser divididos em três categorias: parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais. Dessa forma, ajustando-se adequadamente essas variáveis, pode-se controlar a morfologia e o diâmetro das fibras eletrospinnadas (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

2.1.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros da solução estão relacionados com a composição da solução e as propriedades de cada um dos seus constituintes, como tipo e massa molar do polímero, volatilidade do solvente, concentração, viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica da solução. Essas variáveis têm uma influência significativa no processo de eletrospinning e na morfologia das membranas. No entanto, muitas vezes é

difícil de mensurar o efeito de umas dessas variáveis isoladamente, uma vez que, a alteração de um desses parâmetros, pode modificar outra propriedade da solução (PORTELA, 2010).

2.1.1.1 Concentração e viscosidade da solução

A viscosidade da solução é influenciada pela concentração e massa molar do polímero e está relacionada com o grau de emaranhamento das cadeias do polímero na solução. Uma recomendação geral quanto à concentração/viscosidade da solução é difícil de ser realizada, uma vez que esses parâmetros variam consideravelmente com o sistema polímero-solvente. Para a obtenção de membranas eletrofiadas, soluções com concentrações entre 1 e 20 % em massa (%m) têm sido normalmente utilizadas, porém, dependendo do polímero, a concentração pode chegar até 40 %m. (GREINER e WENDORFF, 2007; PORTELA, 2010)

Para a obtenção de membranas constituídas de fibras uniformes e livres de defeitos, a solução polimérica deve ter uma concentração suficiente para permitir o emaranhamento das cadeias, porém, não tão alta de forma a impedir a movimentação polimérica induzida pelo campo elétrico (FRENOT e CHRONAKIS, 2003). Em soluções poliméricas com baixa concentração (baixa viscosidade), o grau de emaranhamento das cadeias é pequeno, gerando instabilidade do jato polimérico e espalhamento eletrostático (*electrospray*) que resulta na formação de partículas esféricas ou fibras com defeitos (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006; COSTA *et al.*, 2012). No entanto, soluções muito concentradas, exibem maior tempo de relaxação, que pode impedir um fluxo constante da solução na ponta da agulha, resultando em fibras com maiores diâmetros (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Outro efeito da alta viscosidade é a redução do estiramento e caminho do jato, que resulta em uma menor área de deposição, e consequentemente, em fibras com maiores diâmetros (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Além disso, para soluções altamente concentradas, a gota poderá secar na ponta da agulha antes do início da formação do jato, impedindo a eletrofiação (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006).

2.1.1.2 Propriedades do solvente

O solvente desempenha basicamente duas funções principais, inicialmente dissolver o polímero a ser eletrofiado e durante a

eletrofiação, conduzir as moléculas do polímero dissolvido até o coletor (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Dessa forma, para que a eletrofiação seja bem sucedida é indispensável a escolha adequada do solvente. As propriedades do solvente como pressão de vapor, ponto de ebulição, constante dielétrica, entalpia, calor de vaporização e tensão superficial afetam a processabilidade e a taxa de evaporação do solvente e, consequentemente, a morfologia das fibras (LUO, NANGREJO e EDIRISINGHE, 2010).

A evaporação do solvente deve ocorrer durante o trajeto entre a agulha e o coletor, antes da deposição das fibras. Assim, a volatilidade do solvente é importante, pois caso a evaporação seja muito lenta, de modo que não ocorra a sua evaporação antes do jato atingir o coletor, as fibras serão depositadas úmidas, sendo que, a presença de solvente residual pode fazer com que as fibras grudem umas nas outras. Por outro lado, se a evaporação do solvente for muito rápida, pode resultar no aparecimento de poros na superfície das fibras ou até mesmo bloquear o processo devido à solidificação da solução na saída da agulha (LUO, NANGREJO e EDIRISINGHE, 2010; ARAUJO, 2013).

2.1.1.3 Condutividade da solução

A eletrofiação envolve o estiramento da solução causado pela repulsão das cargas na superfície do fluido. Assim, quando a condutividade da solução é aumentada, mais cargas podem ser conduzidas pelo jato eletrofiado. Considerando que a presença de íons aumenta a condutividade da solução, a tensão crítica de eletrofiação normalmente é reduzida. Outro efeito do aumento de cargas é o aumento da instabilidade do jato, que torna-se mais caótico. Um dos resultados é o aumento da área de deposição das fibras, que favorece a formação de fibras mais finas, uma vez que o caminho do jato aumenta. (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; TEO, INAI e RAMAKRISHNA, 2011)

A adição de surfactantes iônicos ou materiais condutores é uma estratégia para aumentar a condutividade da solução, ao mesmo tempo reduzir a tensão de superfície. No entanto, em alguns casos, a adição de materiais condutores pode causar um aumento da viscosidade da solução e, consequentemente das forças viscoelásticas. Com isso, durante a eletrofiação uma maior tensão é necessária para que as forças coulombianas superem a forças viscosas da gota. (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005)

2.1.2 Parâmetros do processo

Os parâmetros do processo incluem a tensão elétrica, a distância entre a agulha e o coletor e a vazão de alimentação. Esses parâmetros influenciam no desempenho do processo, bem como na morfologia e no diâmetro das fibras eletrofiadas. Dessa forma, para a obtenção de fibras uniformes essas variáveis devem ser ajustadas adequadamente para cada sistema polimérico utilizado.

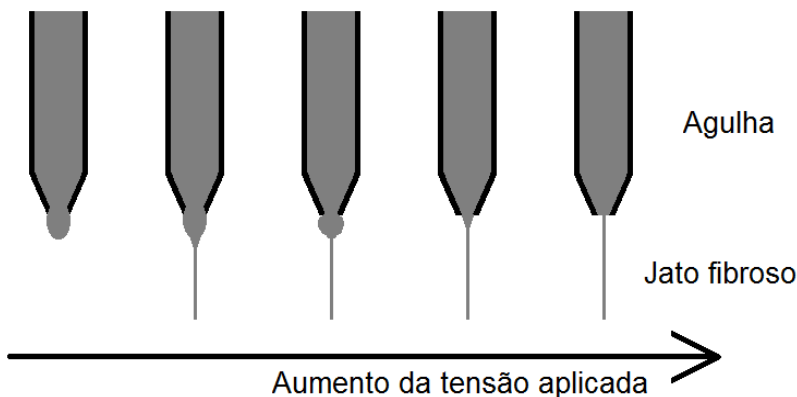
2.1.2.1 Tensão elétrica

A tensão elétrica aplicada, juntamente com a distância entre a agulha e o coletor, determina a intensidade do campo elétrico. Quanto maior a diferença de potencial entre agulha e o coletor, maior o campo elétrico e consequentemente, maior é a velocidade do jato. Isso contribui para a redução do estiramento das fibras (PEREA, 2011). Tensões elétricas entre 5 e 60 kV podem ser utilizadas, porém, as tensões mais usuais encontram-se na faixa de 5 a 30 kV (PORTELA, 2010).

No processo de eletrofiação a tensão aplicada à solução é um parâmetro crucial, pois determina o início da formação do jato e posteriormente, das fibras, conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 3. Para baixas tensões, a gota da solução polimérica fica suspensa na ponta da agulha, podendo ocorrer o gotejamento da solução. Quando a tensão aplicada for alta o suficiente para que a força eletrostática supere as forças associadas com a tensão superficial, inicia-se a formação do cone de Taylor. (ZONG *et al.*, 2002) Em geral, tensões maiores que 6 kV são suficientes para fazer com que a gota da solução se distorça na forma do cone de Taylor, no entanto, depende do tipo de polímero e da vazão de alimentação da solução (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Aumentando-se ainda mais a tensão, aumenta-se a força eletrostática repulsiva no jato da solução polimérica, causando maior estiramento da solução devido ao forte campo elétrico. Esse efeito pode levar à diminuição do diâmetro das fibras e também à rápida evaporação do solvente (BHARDWAJ e KUNDU 2010). No entanto, um aumento excessivo na tensão pode causar o desaparecimento do Cone de Taylor, fazendo com que o jato seja originado diretamente dentro da agulha. Nessas condições, fibras com defeitos podem ser formadas. Além disso, pode ocorrer a formação de jatos múltiplos, resultando na formação de gotas muito pequenas ao invés de fibras (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006; BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Tensões muito elevadas também

levam ao aumento da taxa de evaporação do solvente, que pode causar a solidificação da solução na ponta da agulha (CHRONAKIS, 2010).

Figura 3 - Esquema ilustrativo da evolução do jato fibroso com o aumento da tensão aplicada à solução.



Fonte: Adaptado de PORTELA (2010)

2.1.2.2 Distância entre a agulha e o coletor

A variação da distância entre a agulha e o coletor influenciará diretamente no tempo de evaporação do solvente e na intensidade do campo elétrico. A distância entre a ponta da agulha e o coletor é um parâmetro importante no controle da estrutura e da morfologia das fibras, pois é no trajeto entre esses dois componentes que ocorre a evaporação do solvente. Quando essa distância é pequena, o jato terá menor distância para percorrer até atingir o coletor. Ao mesmo tempo, a intensidade do campo elétrico aumentará fazendo com que o jato chegue mais rapidamente ao coletor. Como resultado, não haverá tempo suficiente para que o solvente evapore antes das fibras atingirem o coletor. Dessa forma, o excesso de solvente pode causar solubilização das fibras e o contato entre elas resultará em junção das mesmas. (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005)

O efeito da variação da distância entre a agulha e o coletor na morfologia das membranas depende das propriedades da solução. No entanto, a distância deve ser suficiente para que ocorra a evaporação do solvente e a fibra seca seja depositada sobre o coletor. (BHARDWAJ e KUNDU) De forma geral, são utilizadas distâncias entre agulha e coletor de 5 a 30 centímetros.

2.1.2.3 Vazão de alimentação

A vazão de alimentação determina a quantidade de material que chega a ponta da agulha e deve estar sincronizada com a tensão aplicada. A vazão de alimentação deve ser ajustada para cada sistema polimérico, sendo que taxas entre 0,1 a 2,5 ml.h⁻¹ têm sido normalmente utilizadas.

Menores vazões de alimentação normalmente são mais desejáveis, pois haverá uma menor quantidade de solvente para evaporar, ocorrendo maior estiramento da solução e, consequentemente, resultando em fibras com menores diâmetros. No entanto, se a taxa de alimentação for demasiadamente baixa podem ocorrer interrupções no jato, devido à falta de fornecimento contínuo de material (RAMOS, 2011). Normalmente, com o aumento da vazão de alimentação o diâmetro das fibras aumenta, assim como, a incidência de defeitos (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Caso a quantidade de material for muito alta, de forma que o campo elétrico for insuficiente para retirar o material que chega à saída da agulha a solução irá acumular-se na ponta do capilar. Além disso, fibras úmidas poderão ser coletadas, pois não haverá tempo suficiente para a evaporação do solvente (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006).

2.1.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais estão relacionados com as condições atmosféricas, principalmente, umidade relativa do ar e temperatura. Quando os parâmetros da solução e do processo estão adequadamente ajustados, aumentando-se a temperatura do ambiente, verifica-se uma redução no diâmetro das fibras, devido a redução da viscosidade da solução e ao aumento da taxa de evaporação do solvente (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006).

A umidade, primeiramente, controla o aparecimento de poros na superfície das fibras. Acima de certo nível de umidade (geralmente maior do que 60 %), verifica-se o aparecimento de pequenos poros circulares na superfície das fibras, sendo que, o número e o tamanho desses poros aumentam gradativamente com o aumento da umidade. Membranas constituídas de fibras com poros na superfície podem ser usados, por exemplo, para capturar nanopartículas, atuar como um suporte para enzimas ou aumentar a área de superfície para aplicações em filtração. (CHRONAKIS, 2010) Em ambiente muito seco, um solvente altamente volátil pode evaporar rapidamente, e em alguns

casos, a taxa de evaporação pode ser mais rápida do que o fornecimento de material, solidificando o polímero e interrompendo a eletrofição (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

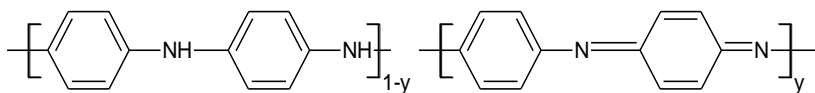
Conforme discutido anteriormente, a variação dos parâmetros do processo, da solução e das condições ambientais possibilita o ajuste da morfologia das membranas eletrofiadas. No entanto, pela escolha adequada dos materiais a serem eletrofiados é possível o ajuste de propriedades químicas e físicas da membrana resultante. Devido à versatilidade do processo, uma ampla variedade de materiais pode ser utilizada para o desenvolvimento de membranas constituídas de fibras eletrofiadas. Dentro desse contexto, o desenvolvimento de membranas eletrofiadas a partir de polímeros intrinsecamente condutores (PICs) é uma alternativa interessante, devido especialmente às propriedades elétricas, ópticas e magnéticas desses materiais.

2.2 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

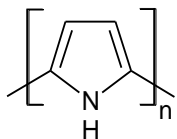
Nas últimas décadas, os polímeros intrinsecamente condutores, também conhecidos como metais sintéticos, vêm sendo intensamente estudados e utilizados em diferentes aplicações, como em sensores químicos, biológicos, térmicos e eletromecânicos, blindagem eletromagnética, tintas anticorrosivas, membranas de separação de gases, dispositivos eletrocromicos, baterias recarregáveis, células fotovoltaicas, supercapacitores, músculos artificiais, células neuronais, engenharia de tecidos, entre outras. Essa versatilidade apresentada pelos PICs está relacionada especialmente com as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes aos materiais metálicos (MATTOSO, 1995; MACDIARMID, 2001).

Os polímeros intrinsecamente condutores possuem cadeias orgânicas conjugadas, com ligações duplas ($C=C$) e simples ($C-C$) alternadas ao longo da cadeia, conforme exemplos de estrutura química apresentada na Figura 4 (BHADRA *et al.*, 2009). A presença dos elétrons π ao longo da cadeia confere a esses materiais um baixo potencial de oxidação, que permite que eles sejam facilmente oxidados ou reduzidos, de forma reversível, usualmente, a partir do uso de agentes de transferência de cargas (dopantes) (FROMMER e CHANCE, 1996). A incorporação de contraíons (ânions ou cátions) denominados de dopantes tende a balancear as cargas, positivas ou negativas, formadas pelas reações de oxidação ou redução (MEDEIROS *et al.*, 2012).

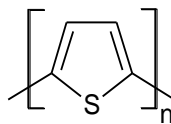
Figura 4 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros intrinsecamente condutores.



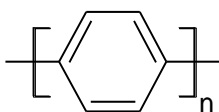
Polianilina (PANI)



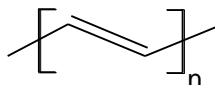
Polipirrol (PPy)



Politiofeno (Pt)



Poli(p-fenileno) (PPP)



Poliacetileno (PA)

Fonte: BHADRA *et al.* (2009)

O primeiro modelo utilizado para explicar a condutividade dos polímeros condutores é baseado na teoria de bandas. De acordo com esse modelo, a condutividade elétrica depende do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a maneira na qual elas são preenchidas com elétrons. Neste sentido, a banda de valência contém os elétrons de maior energia e a banda de condução é a próxima banda de maior energia, muitas vezes não ocupada por elétrons. Assim, os elétrons oriundos na dopagem, são removidos da banda de valência e adicionados à banda de condução (MEDEIROS *et al.*, 2012; CALLISTER e RETHWISCH, 2013). Estas duas bandas estão separadas por uma região não acessível aos elétrons, conhecida como lacuna de energia proibida (*gap* ou *band gap*), cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (FAEZ *et al.*, 2000). De forma geral, dependendo da magnitude do *gap*, o material pode apresentar comportamento de um condutor (menor lacuna) a isolante (maior lacuna). Os polímeros conjugados apresentam um *gap* de 1,5 a 4,0 eV apresentando propriedades de semicondutores (FRIEND, 1993).

No entanto, considerando que a condutividade elétrica dos polímeros condutores está associada aos portadores de carga (cátions radicais, denominados polarons e bipolarons) e não a elétrons deslocalizados, essa teoria de bandas não explica adequadamente o mecanismo de condução em polímeros condutores (FAEZ *et al.*, 2000). Dessa forma, outro modelo também utilizado para explicar o mecanismo de condução, baseia-se na existência de defeitos estruturais carregados (polarons e bipolarons) localizados ao longo da cadeia polimérica, como distorções ocasionadas durante a polimerização, com formação de radicais (SANTIM, 2011).

Os polímeros conjugados em seu estado não dopado são materiais isolantes, apresentando condutividade elétrica na ordem de 10^{-10} a 10^{-15} S.cm⁻¹. A condutividade elétrica destes materiais pode ser alcançada mediante processos reversíveis de dopagem, que consiste da retirada de elétrons da banda de valência (oxidação - tipo P) ou inserção de elétrons na banda de condução (redução - tipo N) do sistema π conjugado (FAEZ *et al.*, 2000). O polímero neutro é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) (MACDIARMID, 2001).

A dopagem em polímeros condutores é diferente do processo de dopagem em semicondutores inorgânicos, isso porque semicondutores inorgânicos apresentam estrutura cristalina em três dimensões e a incorporação de pequenas quantidades (partes por milhão) de dopantes (tipo - P ou tipo - N) torna a rede distorcida. Em polímeros, a concentração de dopante incorporada é extremamente alta e em alguns casos correspondem a 50 %m da composição final. (FROMMER e CHANCE, 1996)

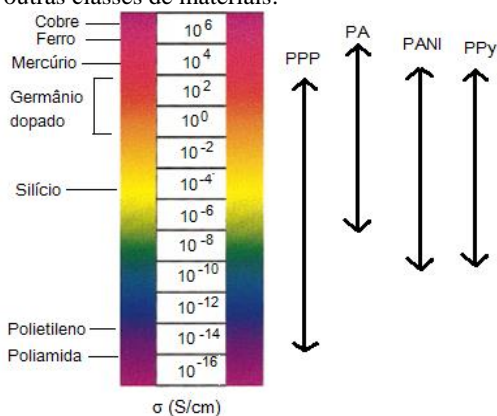
A condutividade elétrica (σ) dos materiais pode ser expressa por uma fórmula geral, conforme Equação 1, sendo proporcional ao produto da unidade de carga eletrônica ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), pela concentração de portadores de carga (elétrons/buracos) (n) e pela mobilidade desses portadores (μ) (FROMMER e CHANCE, 1996).

$$\sigma = en\mu \quad (1)$$

Os polímeros condutores possuem grande número de portadores de carga (entre 10^{21} a 10^{23} cm⁻³), porém baixa mobilidade (entre 10^{-4} a 10^{-5} cm².V⁻¹.s⁻¹) devido principalmente, ao número de defeitos estruturais (por exemplo, reticulação e desordenamento das cadeias)

(MAIA *et al.*, 2000). A concentração desses portadores de carga é função do grau de dopagem, sendo influenciada pelo tipo de agente dopante utilizado. Assim, a partir do controle do nível de dopagem, polímeros condutores com diferentes valores de condutividade elétrica podem ser obtidos, permitindo a modificação das propriedades destes materiais para aplicações específicas. A Figura 5 ilustra a faixa de condutividade elétrica de alguns materiais e de polímeros condutores dopados com diferentes tipos de agentes oxidantes e redutores.

Figura 5 - Faixa de valores de condutividade elétrica para alguns polímeros condutores dopados com diferentes agentes oxidantes ou redutores, em comparação às outras classes de materiais.



Fonte: Adaptado de (FROMMER e CHANCE (1996); MAIA *et al.* (2000))

O poliacetileno (PA) ainda é o polímero que tem alcançado os maiores valores de condutividade elétrica (10^5 S.cm) ou menores valores de resistividade elétrica (10^{-5} Ω .cm). Entretanto, pela sua baixa processabilidade, infusibilidade, instabilidade ambiental e térmica, outros polímeros condutores, como o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) vêm sendo utilizados. (BARRA, 2001)

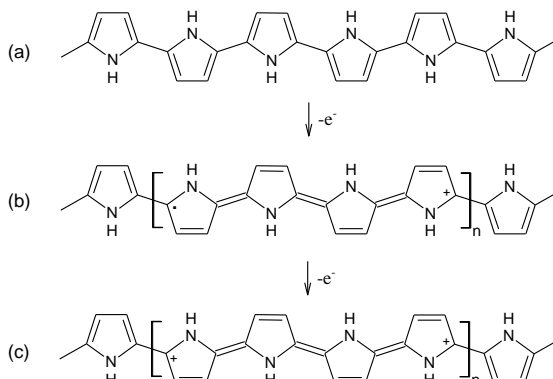
2.2.1 Polipirrol

Dentre os PICs, o polipirrol apresenta-se como uma alternativa promissora para utilização em diferentes aplicações tecnológicas, devido especialmente à baixa resistividade elétrica que pode chegar a 10^{-2} Ω .cm, dependendo do nível de dopagem, tipo do dopante utilizado e condições de polimerização (HÅKANSSON *et al.*, 2006). A

simplicidade dos procedimentos de síntese também é um atrativo para utilização do PPy (VERNITSKAYA e EFIMOV, 1997).

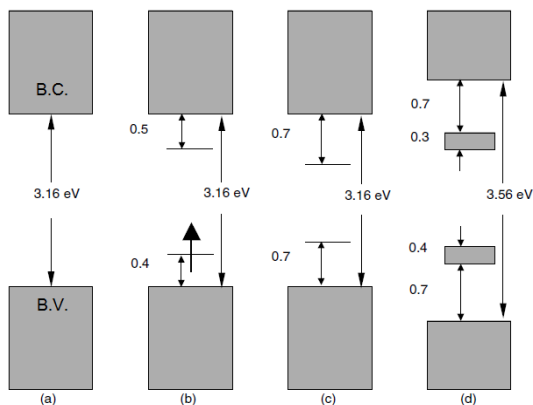
No estado neutro, o polipirrol com estrutura benzenóide (Figura 6 (a)) é classificado como um material isolante e seu elevado *gap* de energia (3,16 eV) dificulta a transferência de elétrons da banda de valência (B.V.) para a banda de condução (B.C.) (Figura 7 (a)). Durante a polimerização oxidativa, contra-íons são incorporados na cadeia do PPy para manter a neutralidade elétrica do sistema polimérico. Com a extração de uma carga negativa da cadeia do PPy a partir do processo de dopagem, ocorre uma deformação local na estrutura quinóide formando-se um cátion radical, denominado polaron (Figura 6 (b)). A formação do polaron induz dois novos estados intermediários (ligante e anti-ligante) dentro do *gap*, com os elétrons ocupando o estado ligante (menor energia). Com a sequência da oxidação, outro elétron pode ser removido da cadeia do PPy que já contém um polaron, resultando na formação de um bipolaron (Figura 6 (c)), que é mais estável do que a formação de dois polarons. O bipolaron estende-se sobre quatro anéis de PPy, situando-se acima da banda de valência e abaixo da banda de condução (Figura 7 (b)). Com o aumento do grau de oxidação, os estados de energia bipolarônicos se sobrepõem, resultando na formação de bandas intermediárias estreitas (Figura 7 (d)). O diagrama de energia mostrado na Figura 7 (d) corresponde ao PPy com grau de oxidação de 33 mol% que está dentro da faixa de oxidação usualmente encontrado para o PPy (20 a 40 mol%). (CHO, SONG e LEE, 2007)

Figura 6 - Estrutura eletrônica do (a) PPy neutro, (b) formação do polaron na dopagem parcial do PPy e (c) formação do bipolaron no PPy completamente dopado.



Fonte: CHO, SONG e LEE (2007)

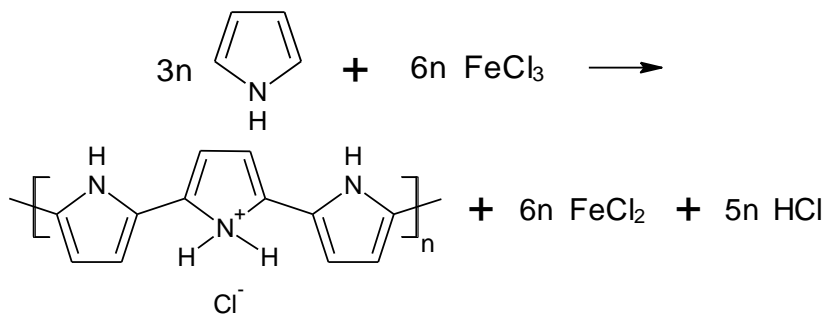
Figura 7 - Diagrama eletrônico de energia para (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e (d) PPy completamente dopado.



Fonte: CHO, SONG e LEE (2007)

O polipirrol pode ser sintetizado por polimerização química ou eletroquímica do monômero de pirrol. Outros processos de dopagem, tais como, fotodopagem, dopagem por injeção de cargas também são utilizados (BHADRA *et al.*, 2009). A técnica mais empregada é polimerização oxidativa química, onde agentes oxidantes, tais como sais de Fe(III), persulfatos entre outros, são adicionados à uma solução aquosa resultando em um pó precipitado na solução. Quando o PPy é produzido por oxidação na presença de FeCl₃, por exemplo, o polímero é dopado com ânions Cl⁻, de acordo com a reação apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Oxidação do pirrol com FeCl₃ resultando no PPy. Cerca de uma em cada três unidades é protonada.



Fonte: OMASTOVA *et al.* (2003)

Esse método de polimerização é viável para a produção de polímero em escala industrial e permite um maior controle das características estruturais do polímero resultante, quando comparado à polimerização eletroquímica. As propriedades do PPy, tais como, resistividade elétrica, morfologia e estabilidade térmica são dependentes de vários fatores, tais como, tipo e concentração de oxidante e dopante utilizado, temperatura e tempo de polimerização, razão molar entre os componentes. (CHO, SONG e LEE, 2007)

Em geral, polipirrol sintetizado por polimerização química é infusível e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos devido a forte interação molecular entre os grupos do anel aromático da cadeia do PPy. Dessa forma, a formação de um filme polimérico desse material é ainda problemática. (LEE, KIM e KIM, 1995; CHO, SONG e LEE, 2007)

2.2.2 Eletrofiação de polímeros intrinsecamente condutores

O desenvolvimento de membranas eletrofiadas baseadas em polímeros intrinsecamente condutores, tais como polipirrol e polianilina, é particularmente interessante, devido à possibilidade de associar as propriedades específicas dos polímeros condutores, especialmente a baixa resistividade elétrica, com a estrutura das membranas eletrofiadas, como o diâmetro submicrométrico das fibras, elevada área de superfície, alta porosidade e flexibilidade estrutural (MERLINI *et al.*, 2014a). Devido a esse conjunto de propriedades, essas membranas eletrofiadas de polímeros condutores são candidatas promissoras para uma vasta gama de aplicações, tais como, dispositivos eletrônicos, sensores, atuadores, aplicações biomédicas, baterias, supercapacitores, células solares e célula combustível, entre outras (PICCIANI *et al.*, 2011).

A obtenção de membranas constituídas de fibras eletrofiadas de polímeros condutores pode ser realizada a partir de diferentes rotas, tais como: i) eletrofiação do polímero condutor puro; ii) eletrofiação do polímero condutor na presença de um polímero isolante e iii) eletrofiação do polímero isolante e posterior recobrimento com polímero condutor.

2.2.2.1 Eletrofiação do polímero condutor puro

A obtenção de fibras eletrofiadas de polímero condutor puro foi inicialmente reportada por MACDIARMID *et al.* (2001), que obtiveram fibras eletrofiadas de polianilina a partir de uma solução de ácido sulfúrico concentrado (98 %) contendo 20 %m de polianilina. As fibras

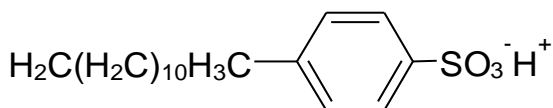
resultantes apresentaram diâmetros entre 96 a 270 nm e a resistividade elétrica de 10 Ω .cm. Posteriormente, a obtenção de fibras eletrofiadas de polianilina a partir de uma solução de ácido sulfúrico também foi reportada por YU *et al.* (2008).

A obtenção de fibras eletrofiadas de polímero condutor puro é limitada principalmente pela baixa solubilidade desses polímeros em solventes orgânicos e também pela baixa massa molar que esses materiais apresentam que dificulta a formação de emaranhados das cadeias poliméricas, que é considerado um pré-requisito para a formação de fibras por eletrofiação (KANG *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2008).

Uma das maneiras para aumentar a solubilidade do PPy é a utilização de vários tipos de surfactantes ou ácidos protônicos funcionalizados durante a síntese. Esses ácidos protônicos funcionalizados formam um complexo com o polímero condutor, promovendo ao mesmo tempo, dopagem e melhor solubilidade em solventes orgânicos, tais como tolueno, xileno, clorofórmio, entre outros. Além disso, atuam também como codopantes, reduzindo a resistividade elétrica e aumentando a estabilidade térmica do polímero. (MATTOSO, 1995; CHO, SONG e LEE, 2007)

Fibras eletrofiadas têm sido preparadas a partir de polímeros condutores sintetizados na presença de ácido canforsulfônico (CSA) (SRINIVASAN *et al.*, 2010), di-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio (NaDEHS) (CHRONAKIS, GRAPENSON e JAKOB, 2006) e ácido dodecil benzeno sulfônico ($C_{18}H_{30}SO$) (DBSA) (KANG *et al.*, 2005), cuja estrutura química está apresentada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura química do DBSA.



Fonte: OMASTOVA *et al.* (2003)

O processamento de polímeros condutores puros por eletrofiação ainda é muito restrita, uma vez que as soluções desses materiais não apresentam a formação de um jato uniforme (KANG *et al.*, 2005), o que dificulta a formação membranas eletrofiadas com propriedades mecânicas adequadas.

2.2.2.2 Eletrofiação de uma mistura de polímero condutor e polímero isolante

Devido à dificuldade de se obter membranas constituídas por fibras eletrofiadas de polímero condutor puro, têm se buscado alternativas para eletrofiação desse material. Uma opção interessante consiste da eletrofiação do polímero condutor juntamente com um polímero isolante (YU *et al.*, 2008). O polímero isolante, além de atuar como veículo, facilitando a processabilidade do polímero condutor por eletrofiação, permite a incorporação de suas propriedades mecânicas às membranas eletrofiadas.

O método mais utilizado para a obtenção dessas membranas eletrofiadas consiste da solubilização do polímero isolante em um solvente apropriado, e posterior dispersão do polímero condutor, previamente obtido por polimerização oxidativa (MERLINI *et al.*, 2014c). Como o polímero condutor normalmente é insolúvel, essas misturas físicas são imiscíveis, constituídas por um polímero condutor disperso em uma matriz de polímero isolante com maior fração em massa. Uma estratégia para melhorar a solubilidade e a dispersão do polímero condutor é a utilização de surfactantes durante a síntese.

Devido à grande variedade de polímeros isolantes e a vasta gama de propriedades exibidas por esses materiais abrem-se inúmeras possibilidades de aplicações para essas membranas eletrofiadas com polímeros condutores. Os primeiros relatos da obtenção de membranas eletrofiadas a partir de misturas entre polímeros condutores e polímeros isolantes foram reportados por NORRIS *et al.* (2000) e MACDIARMID *et al.* (2001), que eletrofiaram poli (óxido de etileno) (PEO) com polianilina pura e dopada com ácido canforsulfônico. Posteriormente, foi reportada a produção de membranas eletrofiadas a partir de diferentes misturas, tais como, poli (óxido de etileno)/PPy (CHRONAKIS, GRAPENSON e JAKOB, 2006), poli (vinil cinamato)/PPy (KANG *et al.*, 2005), poli (acrilonitrila)/PPy (LI *et al.*, 2008), poliamida 6/PANI (BAGHERI e AGHAKHANI, 2012), poli (ácido 3-hidroxibutírico)/PANI (FRYCZKOWSKI e KOWALCZYK, 2009), poli (álcool vinílico)/PANI (SUJITH *et al.*, 2012), poli (fluoreto de vinilideno)/PPy (OZKORUCUKLU, ÖZDEMİR e KIR, 2012; PARK *et al.*, 2013; MERLINI *et al.*, 2014c), entre outras.

O uso de um polímero isolante facilita a processabilidade do polímero condutor por eletrofiação, entretanto, pode ter um impacto negativo sobre as propriedades elétricas da membrana eletrofiada condutora (LAFORGUE e ROBITAILLE, 2010). Considerando que a

membrana eletrofiada possui elevada razão de aspecto, o polímero condutor estará distribuído ao longo das fibras. Com isso, o contato entre as partículas tende a ser menor do que em uma membrana densa, e consequentemente, a membrana eletrofiada apresentará maior resistividade elétrica (WANG, SERRANO e SANTIAGO-AVILES, 2002). Além disso, a resistividade elétrica e a processabilidade da membrana por eletrofição também são afetadas pela quantidade de polímero condutor. Caso a quantidade de polímero condutor na mistura for muito baixa, as membranas eletrofiadas tendem a apresentar resistividade elétrica próxima ou igual a da matriz isolante. Por outro lado, se a quantidade de polímero condutor for muito alta, torna-se difícil processar essas dispersões, devido à baixa solubilidade do polímero condutor que resulta em instabilidade do jato da solução polimérica durante a eletrofição. (PARK *et al.*, 2013)

O polímero condutor também altera algumas propriedades da solução do polímero isolante, tais como condutividade iônica, viscosidade e tensão superficial que são parâmetros importantes e afetam diretamente as variáveis experimentais do processo (MERLINI *et al.*, 2014c).

2.2.2.3 Eletrofição de um polímero isolante e posterior recobrimento com um polímero condutor

A deposição dos polímeros condutores na superfície das fibras eletrofiadas pode ser realizada a partir de diferentes métodos, tais como, polimerização *in situ*, deposição química a vapor e deposição *layer-by-layer*. Uma das técnicas mais utilizadas é a polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença da membrana eletrofiada. A polimerização oxidativa química *in situ* é realizada em uma solução aquosa ou ácida apropriada, onde inicialmente a membrana eletrofiada é impregnada com o monômero precursor do polímero condutor. A polimerização inicia com a adição de um agente oxidante, como por exemplo, persulfato de amônio ou cloreto férrico, levando a formação de uma camada do polímero condutor na superfície das fibras. A eficiência do recobrimento e as propriedades das fibras recobertas são influenciadas pelas condições de síntese, tais como: concentração de monômero, tempo de reação, tipo de agente oxidante e razão molar oxidante/monômero. Além disso, a área de superfície das fibras eletrofiadas e afinidade química fibra/monômero também afetam as propriedades finais das membranas condutoras. (MALINAUSKAS, 2001) A vantagem dessa técnica está relacionada à possibilidade de

ajuste das variáveis de síntese, que permite que a polimerização do monômero ocorra exclusivamente na superfície das fibras, levando a formação de uma camada contínua do polímero condutor. A partir desse método é possível obter membranas constituídas de fibras condutoras com resistividade elétrica similar ao polímero condutor puro. (MERLINI *et al.*, 2014a)

Esse método tem sido amplamente utilizado para recobrir diferentes membranas eletrofiadas, tais como, poli (ácido láctico) (DONG *et al.*, 2004; YU, DAI e LAN, 2011), poliamida 6 (HONG, OH e KANG, 2005), poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (LEE *et al.*, 2009), poli (acrilonitrila) (LI *et al.*, 2008; JI *et al.*, 2010), poli (metil metacrilato) (PARK *et al.*, 2013), poli (fluoreto de vinilideno) (MERLINI *et al.*, 2014a), entre outros, com diferentes polímeros condutores, tais como PPy, PANI e poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT).

Devido à facilidade de síntese dos polímeros condutores e obtenção de fibras eletrofiadas a partir de diversos polímeros isolantes, esse método pode ser uma alternativa interessante, eficiente e menos laboriosa. A deposição de polímeros condutores em fibras eletrofiadas, através da polimerização oxidativa *in situ* proporciona a possibilidade de obtenção de um novo material híbrido, que apresenta propriedades que não estão disponíveis em nenhum outro material convencional. Dessa forma, essas membranas condutoras podem ser úteis em várias aplicações, uma vez que podem apresentar as propriedades inerentes do polímero isolante, a condutividade elétrica do polímero condutor, associada à alta área de superfície, porosidade, flexibilidade e leveza das fibras eletrofiadas. (HONG, OH e KANG, 2005; JI *et al.*, 2010)

2.2.3 Utilização de membranas eletrofiadas de polímeros condutores em sensores de compressão

O uso de membranas eletrofiadas de polímeros condutores na fabricação de sensores é uma alternativa promissora, uma vez que essas membranas apresentam uma estrutura em rede tridimensional com fibras submicrométricas e a alta área de superfície que é a característica mais desejada para aumentar a sensibilidade desses dispositivos (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; MEDEIROS *et al.*, 2012). Membranas eletrofiadas têm sido empregadas com sucesso em sensores na detecção de vários analitos, geralmente, exibindo maior sensibilidade do que filmes densos (MEDEIROS *et al.*, 2012). Dentre os diferentes sensores desenvolvidos a partir desses materiais, destacam-se sensores para

determinação de glicose, sensor para armazenar hidrogênio, sensor de umidade, sensor para determinação de vapores químicos, entre outros. As membranas eletrofiadas também podem ser utilizadas para a obtenção de dispositivos eletromecânicos, tais como sensores e atuadores.

Sensores de compressão são dispositivos que apresentam variação na resposta elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão ou deformação externa. Um sensor ideal deve apresentar sensibilidade, rápido tempo de resposta e reprodutibilidade. Considerando que estes parâmetros são dependentes das propriedades e estrutura da membrana utilizada, grandes esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras de eletricidade com propriedades adequadas para serem utilizadas nesses dispositivos. (BHARDWAJ e KUNDU, 2010)

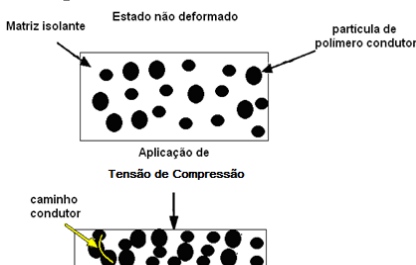
Os materiais até então utilizados no desenvolvimento de sensores de compressão baseiam-se em membranas densas constituídas de misturas poliméricas, obtidas por mistura por fusão ou solução. Esses materiais combinam a condutividade elétrica dos aditivos condutores, com a flexibilidade, facilidade de processamento e propriedades mecânicas das matrizes isolantes, associado com o baixo custo para o desenvolvimento do dispositivo. Essas membranas densas, com propriedades sensíveis a compressão, têm sido desenvolvidas pela incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas isolantes, tais como, polímeros termoplásticos ou borrachas insaturadas. Dentre os aditivos, podem-se destacar polímeros condutores (BRADY, DIAMOND e LAU, 2005; RADHAKRISHNAN e KAR, 2005; SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; PYO e HWANG, 2009; MERLINI *et al.*, 2014b) e aditivos carbonáceos, tais como, negro de carbono (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001; JOB *et al.*, 2003; KNITE *et al.*, 2004) e grafite (ISHIGURE *et al.*, 1999; BERUTO, CAPURRO e MARRO, 2005).

A variação na resistividade elétrica das membranas densas condutoras durante compressão e descompressão, pode ser explicada com base na teoria da percolação (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992; ISHIGURE *et al.*, 1999). Em um estado não deformado, a variação da resistividade elétrica depende da concentração de aditivo condutor. Para baixas concentrações de aditivo condutor as partículas estão dispersas e distribuídas na matriz, e como não há contato entre as partículas, a resistividade elétrica é próxima a da matriz polimérica. Com o aumento da quantidade de aditivo condutor, as partículas tornam-se mais próximas umas das outras, e em uma

determinada concentração crítica de aditivo condutor, conhecida como limiar de percolação, ocorre uma redução significativa na resistividade elétrica, devido à formação de uma rede condutora. (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001) Para concentrações superiores ao limiar de percolação, a resistividade elétrica da mistura condutora pode aproximar-se da resistividade intrínseca do polímero condutor puro.

Sob aplicação de uma tensão de compressão ocorre a deformação elástica da matriz, diminuindo a distância entre as partículas do aditivo condutor, até que estas entrem em contato uma com as outras, levando à formação de uma rede condutora (Figura 10). No entanto, quando a tensão de compressão é retirada, os caminhos condutores são desfeitos e a resistividade elétrica retorna ao valor inicial sem compressão (ISHIGURE *et al.*, 1999; HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001; BERUTO, CAPURRO e MARRO, 2005). A variação da resistividade elétrica sob tensão de compressão é dependente da quantidade de polímero condutor na mistura, uma vez que a quantidade de partículas condutoras disponíveis para formar novos caminhos condutores influencia diretamente a resposta elétrica (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001). Alternativamente, há exemplos de misturas poliméricas em que a resistividade elétrica aumenta quando a tensão de compressão é aplicada, devido à destruição da rede condutora (SAU, CHAKI e KHAISTGIR, 2000).

Figura 10 - Formação de caminhos condutores com a aplicação de uma tensão de compressão em membranas densas, constituídas por uma matriz isolante e por uma fase dispersa de polímero condutor.



Fonte: Adaptado de HUSSAIN, CHOA e NIIHARA (2001)

Diversos autores têm estudado a resposta eletromecânica de membranas densas baseadas em misturas de polímeros isolantes e condutores, que são produzidos principalmente por fusão e mistura em solução (RADHAKRISHNAN e KAR, 2002; BRADY, DIAMOND e

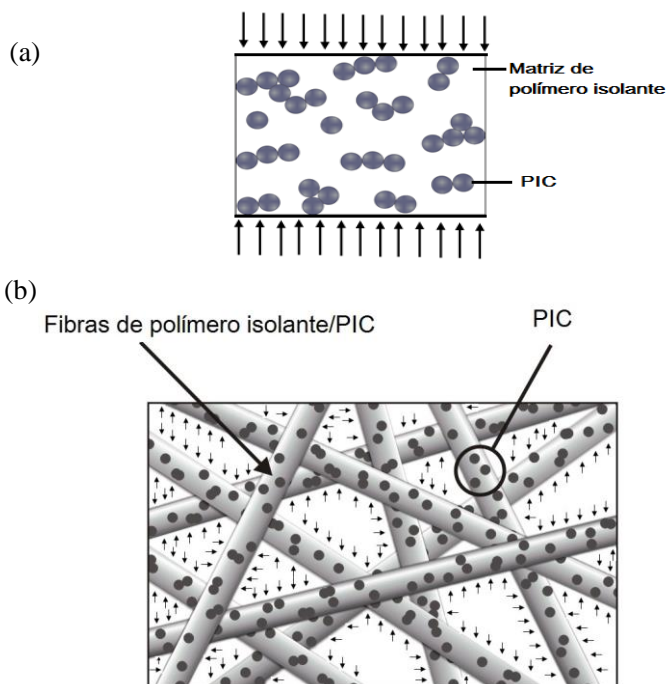
LAU, 2005; RADHAKRISHNAN e KAR, 2005; SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; KALASAD *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2011a).

Um dos principais desafios no desenvolvimento desses materiais é como atingir uma sensibilidade adequada com baixas frações de aditivo condutor, visando minimizar a complexidade de processamento e preservar as propriedades mecânicas da matriz isolante (BARRA *et al.*, 2001). SOUZA, MICHEL e SOARES (2005) reportaram o desenvolvimento de um material sensível a compressão baseado em poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) com PANI. Com a aplicação de tensão de compressão de até 3,5 MPa, mudanças na resistividade elétrica de $5,0 \times 10^6$ a $1,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ foram detectadas na membrana contendo 30 %m de PANI. RADHAKRISHNAN e KAR (2005) investigaram a resposta eletromecânica de misturas de SBS/PANI e observaram que misturas com 15 %m de PANI exibiram o melhor desempenho eletromecânico. KALASAD *et al.* (2008) demonstraram que a sensibilidade à compressão de misturas de poli (cis-1,4-isopreno)/PANI é influenciada pela fração mássica de polímero condutor. Em trabalhos reportados em nosso grupo de pesquisa, foi demonstrado que a incorporação de PANI e PPy em matrizes de elastômeros termoplásticos é uma excelente alternativa para produzir membranas densas com valores de resistividade elétrica próximos aos do polímero condutor puro e considerável mudança na resposta eletromecânica (BARRA *et al.*, 2001; BARRA *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2011a). As mudanças na resistividade elétrica durante ciclos de tensão de compressão e descompressão são especialmente influenciadas pela estrutura da matriz, concentração de aditivo condutor, método de processamento e interação entre os componentes.

No entanto, a sensibilidade de membranas densas condutoras é limitada pela área de superfície (HUANG *et al.*, 2004) e pela distribuição das partículas do polímero condutor. Além disso, a maioria desses materiais tem apresentado algum grau de histerese após subseqüentes ciclos de compressão e descompressão. Um dos grandes desafios é o desenvolvimento de novos materiais avançados, sensíveis à compressão, que apresentem alta sensibilidade e reprodutibilidade (YANG *et al.*, 2006). Uma das maneiras de aumentar a sensibilidade e a eficiência de resposta do material é aumentando-se a área de superfície, uma vez que facilita a formação de novos caminhos condutores induzindo a maiores variações na resistividade elétrica (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). A Figura 11 apresenta um exemplo esquemático da área de superfície disponível para a formação de novos caminhos

condutores em uma membrana densa e em uma membrana eletrofiada, ambas constituídas por um polímero condutor disperso em uma matriz de polímero isolante. Pode-se verificar que a área de superfície (destacadas pelas setas pretas) das membranas eletrofiadas é muito maior do que das membranas densas.

Figura 11 - Diagrama esquemático da área de superfície de uma (a) membrana densa e (b) membrana eletrofiada, constituídas por uma mistura de polímero isolante e condutor.



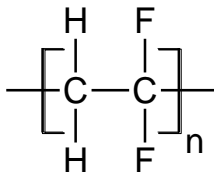
Fonte: Desenvolvido pela autora

Dessa forma, considerando que membranas eletrofiadas de polímeros condutores apresentam maior área de superfície do que membranas densas, sua utilização no desenvolvimento de sensores de compressão mostra-se como uma alternativa interessante, permitindo o desenvolvimento de uma membrana altamente sensível. Até o momento, não há relatos na literatura da utilização dessas membranas eletrofiadas condutoras como elementos eletroativos para o desenvolvimento de sensores de compressão.

2.2.3.1 Sensores de compressão baseados em membranas eletrofiadas de PVDF/PPy

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um termoplástico semicristalino, cuja unidade estrutural é $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ (Figura 12). Apresenta uma cadeia polar, formada pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e flúor. A cristalinidade pode variar entre 35 e 70 % de acordo com o método de processamento e a história térmica da amostra (SANCHEZ, ALLOIN e SAUNIER, 2005). Uma das principais características do PVDF é o polimorfismo, podendo apresentar quatro formas cristalinas distintas: alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ) (GREGORIO e BORGES, 2008). Cada fase confere propriedades características ao polímero e com isso, aplicações distintas (COSTA, 2010). A formação dessas fases depende de diversos fatores, especialmente do processo de preparação e das condições de processamento (SANCHEZ, ALLOIN e SAUNIER, 2005).

Figura 12 - Representação da estrutura da unidade de repetição do PVDF.



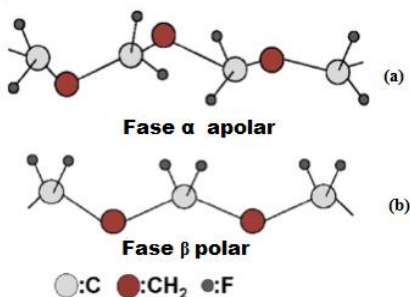
Fonte: Desenvolvido pela autora

A representação esquemática da estrutura cristalina das fases α e β está apresentada na Figura 13. Na fase apolar α , as cadeias organizam-se numa estrutura conformacional do tipo *trans-cis-trans-cis* (TCTC), onde átomos de hidrogênio e flúor estão alternados de uma maneira regular em ambos os lados da cadeia polimérica, em uma conformação helicoidal, que permite um maior afastamento dos átomos de flúor. As cadeias são empacotadas de tal maneira que os dipolos moleculares, na posição antiparalela, são mutuamente cancelados. Essa fase é a mais comum e a termodinamicamente mais estável, normalmente obtida por cristalização do polímero a partir do estado fundido. (SANCHEZ, ALLOIN e SAUNIER, 2005)

A fase β tem uma conformação tipo *zig-zag* planar *trans* (TTTT), em que os átomos de flúor localizam-se em um mesmo lado da cadeia (SANCHEZ, ALLOIN e SAUNIER, 2005). Essa fase apresenta as propriedades piezelétricas e piroelétricas e pode ser formada de

diferentes maneiras, especialmente através de estiramento mecânico, aplicação de um campo elétrico e evaporação do solvente a temperaturas inferiores a 80 °C (GREGORIO e BORGES, 2008; YU e CEBE, 2009). Na fase β , os dipolos são induzidos a uma orientação preferencial na direção do campo, aumentando a resposta eletroativa do material (GOMES *et al.*, 2010).

Figura 13 - Representação esquemática mostrando a estrutura cristalina do PVDF com (a) fase α apolar e (b) fase β polar.



Fonte: CHANG *et al.* (2012)

Sensores piezelétricos baseados em PVDF têm sido desenvolvidos com sucesso e descritos por diversos autores (DARGAHI *et al.*, 2007; SHIRINOV e SCHOMBURG, 2008; CHANG *et al.*, 2010; PERSANO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013). Esses sistemas são normalmente utilizados em dispositivos piezelétricos para medir forças e deformações, correspondente a movimentações em microescala especialmente aquelas de natureza dinâmica, tais como, vibrações, acelerações e oscilações (CULLINAN *et al.*, 2012). Tais dispositivos apresentam sensibilidade em regimes de baixas pressões (<10 kPa) (PERSANO *et al.*, 2013) e operam através da reorganização dos dipolos cristalinos (vetores de polarização) em resposta a uma tensão aplicada (CULLINAN *et al.*, 2012). No entanto, sensores piezelétricos baseados em PVDF apresentam algumas limitações, como por exemplo, a resposta pode sofrer desvios devido à influência de ruídos ou interferências indesejáveis, tais como vibrações mecânicas, eletricidade estática e mudanças de temperatura (PERSANO *et al.*, 2013).

Considerando as características do PVDF, a utilização desse polímero como matriz para a produção de membranas eletrofiadas com polímeros condutores para a utilização em sensores de compressão é uma alternativa interessante. Segundo RADHAKRISHNAN e KAR

(2005) o PVDF apresenta compatibilidade com polímeros condutores dopados com ácido clorídrico (HCl) e DBSA. No entanto, diferentemente dos sistemas baseados em piezeletricidade, em membranas eletrofiadas de PVDF com PIC, as mudanças na resistividade elétrica sob tensão de compressão são baseadas na teoria da percolação (ISHIGURE *et al.*, 1999).

Diversos trabalhos na literatura reportam a produção por métodos convencionais e caracterização de misturas de PVDF/PPy ou PANI para diferentes aplicações (MALMONGE e MATTOSO, 1995; MANSOURI e BURFORD, 1997; BHAT, GEETHA e PAWDE, 1999; HUTCHISON *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2002; BLIZNYUK *et al.*, 2005; MALMONGE *et al.*, 2006; NEELGUND *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2013). O desenvolvimento de membranas densas de PVDF/PANI, por mistura em solvente comum, para aplicação em sensores de compressão foi descrito por RADHAKRISHNAN e KAR (2002). No referido trabalho foi estudada a variação da sensibilidade a compressão das membranas com a incorporação de PANI dopada com HCl ou DBSA na matriz de PVDF. A membrana densa contendo 10 %m de PANI.HCl exibiu a melhor sensibilidade a compressão, com uma variação na resistividade elétrica de cerca de uma ordem de grandeza.

Por outro lado, não foram encontrados na literatura trabalhos abordando o desenvolvimento de membranas eletrofiadas de PVDF com polímeros condutores para utilização em sensores de compressão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho utilizou-se o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) fornecido pela Sigma Aldrich. De acordo com o fabricante, o PVDF apresenta densidade de $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$, massa molar ponderal média (M_w) de $534000 \text{ g.mol}^{-1}$, temperatura de transição vítrea de $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de fusão de $171 \text{ }^\circ\text{C}$. O monômero de pirrol (Py) (Sigma - Aldrich 99 %) com massa molar de $67,09 \text{ g.mol}^{-1}$ foi previamente destilado sob vácuo e armazenado em frasco âmbar em atmosfera de N_2 a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. O cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec), com massa molar de $270,33 \text{ g.mol}^{-1}$ e o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (Sigma - Aldrich) com massa molar de $326,49 \text{ g.mol}^{-1}$, foram utilizados como fornecidos. A acetona e o dimetilformamida (DMF), com grau de pureza analítica (P.A.), procedentes da Vetec, foram utilizados como fornecidos.

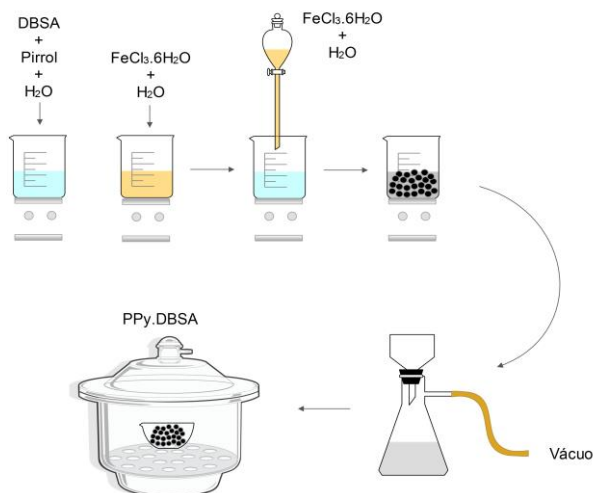
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do polipirrol

A polimerização oxidativa do pirrol foi realizada em meio aquoso na presença de um surfactante aniônico, ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) utilizando-se cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) como oxidante, de acordo com MIČUŠÍK *et al.* (2007). O procedimento experimental utilizado está ilustrado no fluxograma da Figura 14. Inicialmente o surfactante aniônico (1,88 g) foi disperso em 0,05 L de água destilada em um béquer de 250 mL, em seguida foram adicionados 2 g ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) de pirrol (Py). Após 10 minutos, 16,2 g de $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em 0,05 L de água destilada foram adicionados gota a gota à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA. A razão molar oxidante/monômero e monômero/surfactante utilizada foi de 2/1 e 5/1, respectivamente. A polimerização foi mantida sob agitação magnética por 6 horas a temperatura ambiente ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). No final da polimerização, foi obtido o polipirrol dopado com DBSA, denominado PPy.DBSA, o qual foi filtrado e lavado com água destilada com o objetivo de extrair resíduos e subprodutos da reação. A secagem do PPy.DBSA foi realizada em um dessecador sob vácuo em temperatura ambiente. Posteriormente o PPy.DBSA foi cominuído em um almofariz e peneirado em malha com abertura de $75 \text{ mm.}\mu\text{m}^{-1}$ (200 mesh, marca

Bertel). A síntese do polipirrol sem a presença do surfactante foi conduzida pelo mesmo procedimento experimental descrito anteriormente e denominado apenas PPy.

Figura 14 - Esquema ilustrativo da síntese oxidativa do pirrol.



Fonte: Desenvolvido pela autora

3.2.2 Preparação das membranas de PVDF por eletrofição

A eletrofição do PVDF foi realizada utilizando-se uma mistura de DMF e acetona. Inicialmente, uma quantidade predeterminada de PVDF foi dissolvida em DMF sob agitação magnética em um banho termostático a 70 °C por 2 horas. Após resfriamento a 25 °C, a acetona foi adicionada à solução sob agitação magnética em uma proporção de DMF/acetona de 75/25 (m/m). A solução foi eletrofiada utilizando-se uma seringa de 5 mL (contendo uma agulha com diâmetro interno de 2,6 mm) acoplada a uma bomba de infusão (Harvard Apparatus 11 Plus). Utilizou-se uma fonte de alimentação de alta tensão com corrente contínua de até 30 kV (Spellman SL30) para gerar um campo elétrico. O polo positivo foi conectado a agulha da seringa e o prato coletor foi aterrado. Sobre o coletor foi colocada uma folha de alumínio onde as fibras foram coletadas. A eletrofição da solução foi realizada a temperatura de 25 °C e umidade relativa de 60 %. Com o objetivo de otimizar as condições de eletrofição e verificar a influência dos parâmetros da solução e do processo na morfologia das membranas

eletrofiadas de PVDF, diferentes variáveis foram investigadas, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros experimentais e da solução utilizados para a obtenção das membranas eletrofiadas de PVDF.

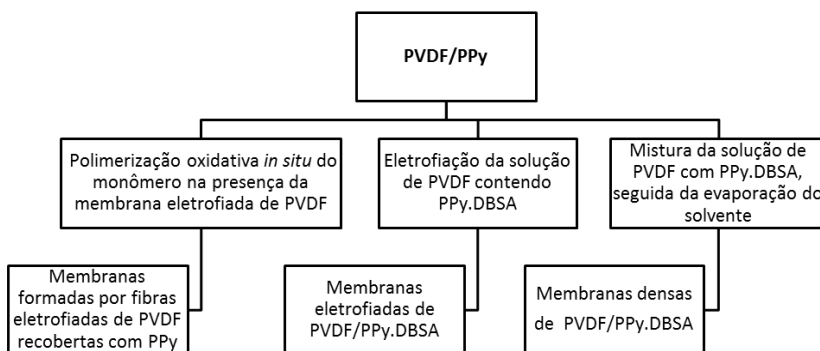
<i>Parâmetro</i>	<i>Valores investigados</i>
Concentração de PVDF na solução (%m)	2,5; 5,0; 10; 15; 20 e 25
Tensão (kV)	10; 15 e 17,5
Taxa de alimentação (mL.h ⁻¹)	0,5; 1,0 e 2,5
Distância entre a agulha e o coletor (cm)	10; 15; 23 e 30

Fonte: Desenvolvido pela Autora

3.2.3 Preparação das membranas de PVDF e polipirrol

As membranas constituídas de PVDF e polipirrol foram obtidas a partir de três procedimentos experimentais distintos, conforme esquematizado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma dos métodos utilizados para a preparação das membranas de PVDF e polipirrol.



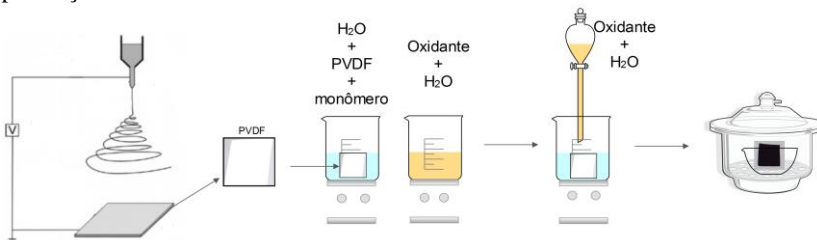
Fonte: Desenvolvido pela Autora

3.2.3.1 Polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença da membrana eletrofiada de PVDF.

O recobrimento das fibras eletrofiadas de PVDF com PPy foi realizado através da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença da membrana eletrofiada de PVDF, utilizando-se FeCl₃.6H₂O

como oxidante, conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 16. Primeiramente, uma membrana eletrofiada de PVDF com dimensões de 20 mm de largura e 35 mm de comprimento foi imersa em uma solução aquosa (0,06 L) contendo uma concentração adequada de Py. Após 10 minutos de agitação branda, uma quantidade adequada do agente oxidante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) previamente dissolvido em 0,05 L de água foi adicionado gota a gota. A polimerização foi conduzida sob agitação magnética por 6 horas, em temperatura ambiente ($21 \pm 2^\circ\text{C}$). Com o objetivo de encontrar as condições mais adequadas de síntese, a polimerização foi realizada utilizando-se diferentes razões molares de oxidante/monômero (2/1, 4/1 e 6/1) e concentrações de Py (0,01 a 0,1 mol.L^{-1}). Após a reação, as membranas foram lavadas com água destilada e secas em dessecador sob vácuo. As membranas formadas por fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy foram denominadas como PVDF/PPy ou PVDF/PPy [x], onde x representa a concentração de monômero no meio reacional.

Figura 16 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença da membrana eletrofiada de PVDF.



Fonte: Desenvolvido pela autora

3.2.3.2 Eletrofição da solução de PVDF/PPy.DBSA

Membranas constituídas de fibras de PVDF e polipirrol foram preparadas a partir da eletrofição de uma solução de PVDF contendo PPy.DBSA. Inicialmente, o PVDF foi dissolvido em DMF sob agitação magnética por 2 horas em um banho termostático a 70°C , resultando em uma solução com concentração de 20 %m. Após resfriamento a 25°C , a acetona foi adicionada à solução sob agitação magnética em uma proporção de DMF/acetona de 75/25 (m/m). Diferentes frações mássicas de PPy.DBSA (de 3 até 23 %m em relação ao PVDF) foram adicionadas na solução de PVDF. As dispersões foram mecanicamente agitadas por 10 minutos e sonificadas em uma ponteira de ultrassom (Ultrasonic

Processor UP400S Hielscher, 400 W e 60 Hz) por 5 minutos. As dispersões foram eletrofiadas no mesmo equipamento descrito anteriormente, sob as seguintes condições: temperatura ambiente de 25 °C, umidade relativa do ar de 60 %, taxa de fluxo de 1,0 mL.h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor de 30 cm e tensões variando entre 15 e 23 kV. Foram obtidas membranas eletrofiadas contendo diferentes frações mássicas dos componentes, conforme descrito na Tabela 2, denominadas como PVDF/PPy.DBSA_x, onde x representa a fração mássica de PPy.DBSA na mistura.

Tabela 2 - Composições das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA.

Amostra	PVDF (%m)	PPy.DBSA (%m)
PVDF/PPy.DBSA_3	97	3
PVDF/PPy.DBSA_5	95	5
PVDF/PPy.DBSA_9	81	9
PVDF/PPy.DBSA_13	87	13
PVDF/PPy.DBSA_19	81	19
PVDF/PPy.DBSA_23	77	23

Fonte: Desenvolvido pela autora

3.2.3.3 Preparação das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA

Nesta etapa, foram preparadas membranas densas de PVDF/PPy.DBSA a partir da mistura dos dois componentes em solvente comum, e posterior vazamento da dispersão em substrato de vidro para evaporação do solvente. Inicialmente, o PVDF foi dissolvido em DMF sob agitação magnética por 2 horas em um banho termostático a 70 °C, resultando em uma solução com concentração de 20 %m de PVDF. Após resfriamento a 25°C, acetona foi adicionada à solução sob agitação magnética em uma proporção de DMF/acetona de 75/25 (m/m). Diferentes frações mássicas de PPy.DBSA (de 3 a 23 %m em relação ao PVDF) foram adicionadas na solução de PVDF. As dispersões foram mecanicamente agitadas por 10 minutos e sonificadas em uma ponteira de ultrassom (Ultrasonic Processor UP400S Hielscher, 400 W e 60 Hz) por 5 minutos. A dispersão resultante foi vazada em placas de vidro e a evaporação do solvente foi realizada em estufa sob vácuo em temperatura de 70 °C. Foram obtidas membranas densas utilizando-se as mesmas composições descritas na Tabela 2. As membranas densas foram denominadas PVDF/PPy.DBSA_x, onde x representa a fração mássica de PPy.DBSA na mistura.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Viscosidade Brookfield

A viscosidade das soluções utilizadas para a eletrofição foi medida em um viscosímetro Brookfield, modelo RVT 90658 usando haste SC4-21. Em cada medida, variou-se a taxa de cisalhamento e mediu-se o efeito dessa variação na viscosidade. Como a viscosidade é dependente da temperatura, todas as medidas foram realizadas a 25 °C. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das membranas eletrofiadas de PVDF, do polipirrol em forma de pó e das membranas obtidas por diferentes procedimentos foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol, modelo JSM-6390LV, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal de Santa Catarina. Também utilizou-se um microscópio Zeiss-Evona-15 localizado na Universidade Estadual de Campinas. As amostras foram coladas com fita de carbono dupla face em um suporte, recobertas com ouro e observadas utilizando-se tensões entre 10 e 15 kV. Para as membranas densas preparadas pela técnica de vazamento, as amostras foram previamente fraturadas em nitrogênio líquido.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*) (MEV-FEG) foram obtidas em um microscópio da marca Zeiss modelo Supra 60. As amostras foram recobertas com ouro e observadas usando um detector secundário de elétrons, aplicando-se tensões entre 2 e 4 kV. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália.

A partir das imagens de MEV e FEG das membranas eletrofiadas foi calculado o diâmetro médio das fibras, utilizando-se o software livre ImageJ, sendo que para cada amostra foram realizadas 50 medidas.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As

amostras foram eletrofiadas diretamente em um porta amostra (*grid*) de carbono com malha de cobre de 300 mesh (CF300-Cu) e examinados em um microscópio JEM-1011 com uma aceleração de tensão de 100 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal de Santa Catarina.

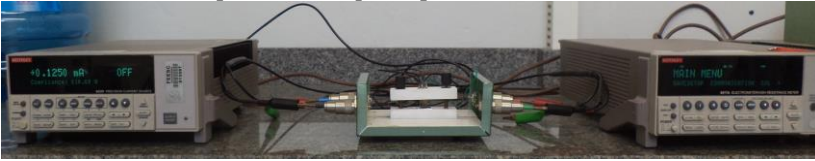
3.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada utilizando-se o modo de reflexão total atenuada (ATR) em um espectrômetro Bruker, modelo TENSOR 27. Os espectros foram obtidos em número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , por acúmulo de 32 varreduras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de polipirrol em pó foram previamente prensadas e analisadas em forma de pastilhas. As amostras de PVDF e membranas obtidas por diferentes métodos foram analisadas em forma de filme.

3.3.5 Determinação da resistividade elétrica pelo método 4 pontas

O método 4 pontas foi utilizado para avaliar a resistividade elétrica dos polímeros condutores e das membranas com resistividade inferior a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. As amostras de polipirrol em pó foram prensadas obtendo-se um corpo de prova com diâmetro de 2,5 cm. As amostras de PVDF e membranas obtidas por diferentes métodos foram analisadas em forma de filme com as mesmas dimensões. Para cada amostra foram realizadas 8 medidas. As análises de resistividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina. Nesse método, a corrente é aplicada entre os terminais externos, com o auxílio de uma fonte de tensão da marca Keithley modelo 6220 e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da marca Keithley modelo 6517A, de acordo com a fotografia apresentada na Figura 17.

Figura 17 - Fotografia do arranjo experimental utilizado para as medidas de resistividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: Desenvolvido pela autora

A condutividade elétrica (σ) (S.cm^{-1}) foi calculada a partir da Equação 2:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{1}{w} \quad (2)$$

onde I é a corrente (A); V é diferença de potencial elétrico (V), w a espessura (cm) e $(\ln 2)/\pi$ é um fator de correção.

A resistividade elétrica (ρ) ($\Omega.\text{cm}$) do material pode ser definida como sendo o inverso da condutividade elétrica (σ), de acordo com a Equação 3:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3)$$

3.3.6 Determinação da resistividade elétrica pelo método 2 pontas

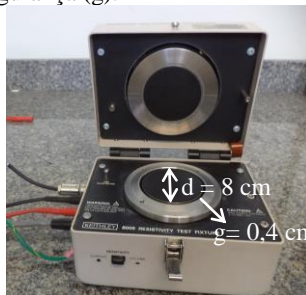
Para amostras mais resistivas, com resistividade superior a $10^7 \Omega.\text{cm}$, como PVDF ou membranas com menor fração mássica de polímero condutor, as análises foram realizadas utilizando-se um eletrômetro Keithley 6517A conectado a dispositivo de ensaio Keithley 8009, no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina. A Figura 18 ilustra a fotografia do dispositivo utilizado para a medida de resistividade pelo método de 2 pontas, com o suporte de amostra e os terminais de conexão.

A resistividade elétrica (ρ) ($\Omega.\text{cm}$) foi calculada de acordo com Equação 4: (GIROTTI e SANTOS, 2002)

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{w} \cdot \frac{V}{I} \quad (4)$$

onde, w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial elétrico (V), I é a corrente elétrica (A), d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm), conforme identificado na Figura 18.

Figura 18 - Fotografia do dispositivo para medição da resistividade elétrica, destacando-se o diâmetro do suporte da amostra (d) e a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (g).



Fonte: Desenvolvida pela autora

3.3.7 Análise elementar (CHN)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um analisador Perkin-Elmer CHN 2400. O processo de combustão foi realizado a temperatura de 925 °C usando oxigênio puro (99,995 %). A concentração de polímero condutor (C_{PIC}) presente nas membranas de PVDF/PPy foi calculada a partir da razão entre a quantidade de nitrogênio presente na membrana (N_m) e no polímero condutor puro (N_{PIC}) de acordo com a Equação 5:

$$C_{PIC}(\%m) = \frac{N_m}{N_{PIC}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.3.8 Resistência à tração

Ensaio de tração das membranas foram realizados em um equipamento de análise dinâmico-mecânico Q-800, TA Instruments, equipado com garra para filmes, no Laboratório de Polímeros e Materiais (POLIMAT), do departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Para cada amostra, foram ensaiados pelo menos seis corpos de prova, com tamanho de 5 x 35 mm, velocidade de

ensaio de 3 mm.min^{-1} , em uma faixa de força de 0 a 18 Newtons (N), à temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico foram obtidos a partir das curvas tensão *versus* deformação. O módulo elástico (E) foi calculado através da inclinação da curva tensão versus deformação ($\sigma \times \varepsilon$) na região elástica a partir da Equação 6.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

3.3.9 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) das amostras foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, em um difratômetro de Raios-X, modelo PanAnalytical X'pert PRO Multi-Purpose, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), operando a potência de 45 kV e 40 mA com um detector X'Celerator. As medidas foram realizadas usando geometria Bragg–Brentano (θ - 2θ), em intervalo de medida de 5° a 80° , com tamanho de digitalização de passo $0,004^{\circ}$.

3.3.10 Espectrometria fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro modelo ESCA3000 V.G. Microtech do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI/LACTEC) na Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando-se uma linha de $\text{MgK}\alpha$ ($1253,6 \text{ eV}$). As análises foram realizadas em uma câmara de ultra alto vácuo que opera em aproximadamente 10^{-9} mbar . Os resultados foram analisados no software livre XPSPEAK41.

3.3.11 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch), do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina ou em um TGA Q5000IR (TA Instruments, USA) no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura de 35 a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, utilizando-se fluxo de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

3.3.12 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para determinar a temperatura de fusão (T_f) e o grau de cristalinidade (X_c) do PVDF e das membranas. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \phi} \cdot 100 \quad (7)$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f^* é a entalpia de fusão para o PVDF perfeitamente cristalino (104,7 J.g⁻¹) (WU *et al.* (2011)) e ϕ é a fração em massa do PVDF na mistura.

As análises foram realizadas em um equipamento STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch) do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina ou em um equipamento Mettler DSC30-TA com controlador Mettler TC 15 TA no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 30 a 220 °C ou de -75 a 220 °C, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 ml.min⁻¹.

3.3.13 Análise termodinâmica-mecânica (DMA)

A análise de DMA das amostras foi realizada em um equipamento DMA Q800 (TA Instruments) sob o modo de tração, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália. Para a realização das análises, foram utilizados corpos de prova com largura de 6,4 mm e comprimento de 30 mm, que foram ensaiados utilizando-se frequência de 1 Hz, em uma faixa de temperatura de -100 a 130 °C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ e deslocamento de pico a pico de 64 µm.

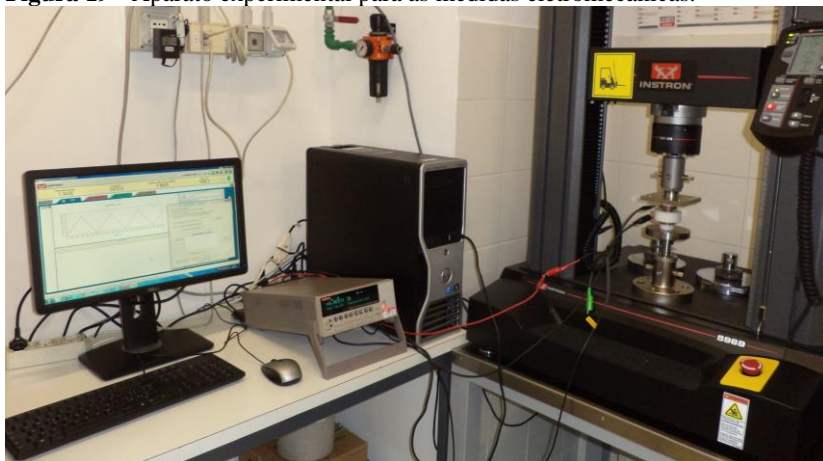
3.3.14 Ensaio eletromecânico

O ensaio eletromecânico foi realizado com o objetivo de avaliar a variação da resistividade elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão. O aparato experimental usado para avaliar a resposta eletromecânica dos compósitos está apresentado na Figura 19. O dispositivo, montado no Departamento de Engenharia de Materiais e

Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália, consiste em uma máquina universal de ensaios (Instron, Modelo 5969) para aplicar uma tensão de compressão e um eletrômetro (Keithley 6517A) para adquirir os dados de resistividade, usando um software desenvolvido exclusivamente para esse trabalho. As interfaces RJ45 e GPIB foram usadas para conectar a máquina universal de ensaios e o eletrômetro ao computador, respectivamente. A amostra foi colocada entre dois eletrodos ($\varnothing = 22,5$ mm), que foram confinados em um cilindro de poli (tetrafluoroetileno) com o objetivo de isolá-los do equipamento de ensaio mecânico. O dispositivo foi colocado entre as placas da máquina universal de ensaios. Os eletrodos foram conectados ao eletrômetro para medir a resistividade volumétrica dos compósitos durante compressão e descompressão. As amostras foram submetidas à tensão de compressão de até 2,5 ou 5 MPa a uma taxa de carregamento de $1 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo que a tensão de compressão foi retirada utilizando-se a mesma taxa. Para cada amostra, foram realizadas sequências 5 e 25 ciclos de compressão e descompressão em diferentes corpos de prova. Os valores de resistividade elétrica volumétrica (ρ) (em $\Omega \cdot \text{cm}$) foram calculados a partir da Equação 8, onde R é a resistência medida (Ω), d é o diâmetro da amostra (cm) e w é a espessura da amostra (cm).

$$\rho = \frac{\pi \cdot R \cdot d^2}{4w} \quad (8)$$

Figura 19 - Aparato experimental para as medidas eletromecânicas.



Fonte: Desenvolvido pela autora

3.3.15 Condutividade iônica

A condutividade iônica das soluções utilizadas para a eletrofiação foi medida com o objetivo de verificar a alteração dessa propriedade com a adição de diferentes frações mássicas de PPy.DBSA. As medidas de condutividade iônica das soluções de PVDF em DMF/acetona contendo diferentes frações mássica de PPy.DBSA foram realizadas a 25 °C em um condutivímetro Bante Instrumental 950 no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.16 Densidade

A densidade da amostra de PPy.DBSA foi determinada em um picnômetro de hélio da Marca Micromeritics - AccuPyc 1330, no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália. Para cada amostra foram realizadas sequências de 100 leituras.

3.3.17 Área de superfície pelo método BET

A área de superfície específica das membranas eletrofiadas foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio BET (método introduzido em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller) utilizando um instrumento ASAP 2010 (Micromeritics) no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial, da Universidade de Trento, Itália.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

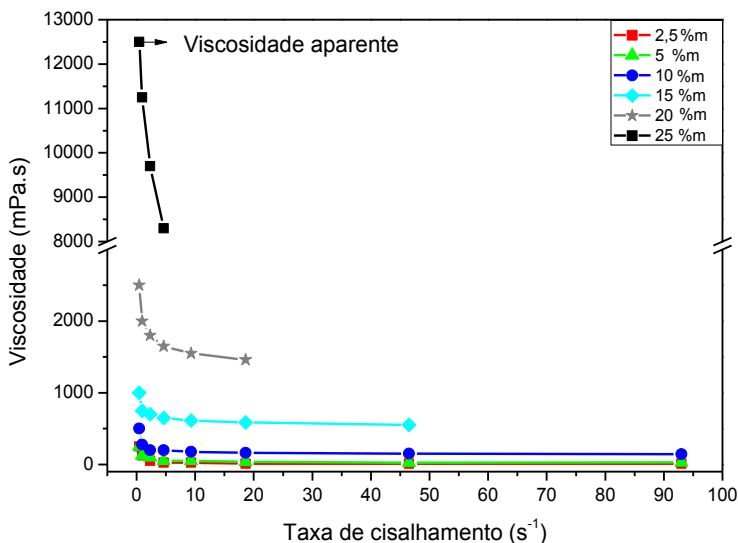
4.1 ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PVDF

A morfologia e diâmetro das membranas eletrofiadas são dependentes das propriedades intrínsecas da solução, tais como, viscosidade, condutividade iônica, tensão superficial, entre outras; e das condições operacionais, incluindo intensidade da tensão aplicada, distância entre a agulha e o coletor e vazão de alimentação da solução polimérica (LI e XIA, 2004). Baseado nestas considerações foi realizado um estudo visando correlacionar as propriedades da solução e condições do processo de eletrofiação com a morfologia e diâmetro médio das fibras de PVDF.

i) Concentração e viscosidade da solução

A propriedade da solução investigada foi a viscosidade, que é diretamente influenciada pela concentração de PVDF na solução. A Figura 20 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções de DMF/acetona (75/25 m/m) com diferentes concentrações de PVDF. As soluções de PVDF apresentaram um comportamento pseudoplástico, característico de soluções poliméricas, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Nota-se também que a viscosidade aparente aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de PVDF na solução. Nesse trabalho utilizou-se a viscosidade aparente a uma taxa de cisalhamento mínima mensurável no equipamento, ou seja, $0,46 \text{ s}^{-1}$, conforme destacado no gráfico da Figura 20.

Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções DMF/acetona com diferentes concentrações de PVDF.

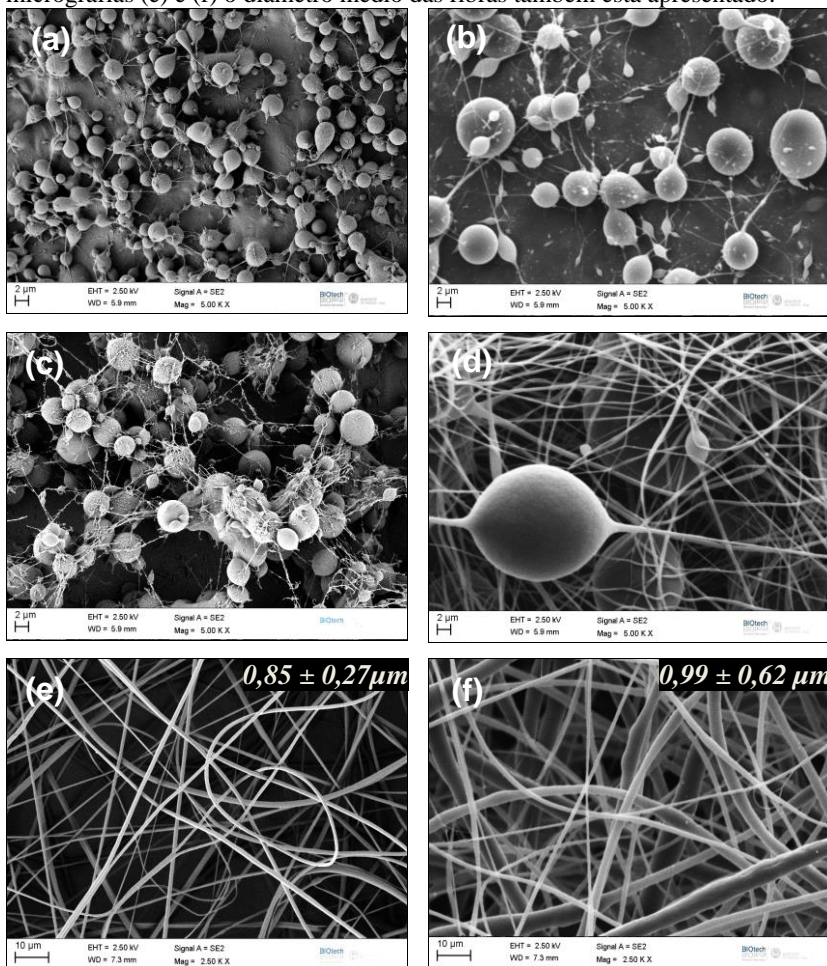


Fonte: Desenvolvido pela Autora

A eletrofição das soluções com valores de viscosidade inferiores a 500 mPa.s (soluções contendo concentrações de PVDF menores que 10 %m) resultou na formação de membranas com estrutura constituída por gotas esféricas com diversos tamanhos (Figura 21 (a, b e c)). Essa morfologia é característica da ocorrência de um jato fragmentado devido à baixa viscosidade da solução que gera descontinuidade do jato polimérico (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006; COSTA *et al.*, 2012). No entanto, a eletrofição da solução com valor de viscosidade aparente de 1000 mPa.s (15 %m de PVDF) resultou na formação de uma membrana eletrofiada formada por fibras contendo defeitos (*beads*) (Figura 21 (d)). Por outro lado, membranas constituídas por fibras uniformes e sem defeitos foram obtidas a partir de soluções contendo 20 e 25 %m de PVDF (Figura 21 (e e f)). Entretanto, a membrana eletrofiada a partir da solução com viscosidade aparente de 2476 mPa.s (20 %m de PVDF) apresentou fibras com menor diâmetro médio e menor variação ($0,85 \pm 0,27 \mu m$) quando comparada àquela obtida a partir da solução com viscosidade aparente 12500 mPa.s, 25 %m de

PVDF ($0,99 \pm 0,62 \mu\text{m}$). O maior diâmetro das fibras eletrofiadas a partir da solução mais viscosa está associado ao menor estiramento do jato da solução polimérica, devido ao maior tempo de relaxação da solução (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

Figura 21 - Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas a partir de soluções com diferentes frações mássicas de PVDF: (a) 2,5 %m, (b) 5 %m, (c) 10 %m, (d) 15 %m, (e) 20 %m e (f) 25 %m, com vazão de alimentação de $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$, tensão de 15 kV e distância entre agulha e coletor de 30 cm. Nas micrografias (e) e (f) o diâmetro médio das fibras também está apresentado.



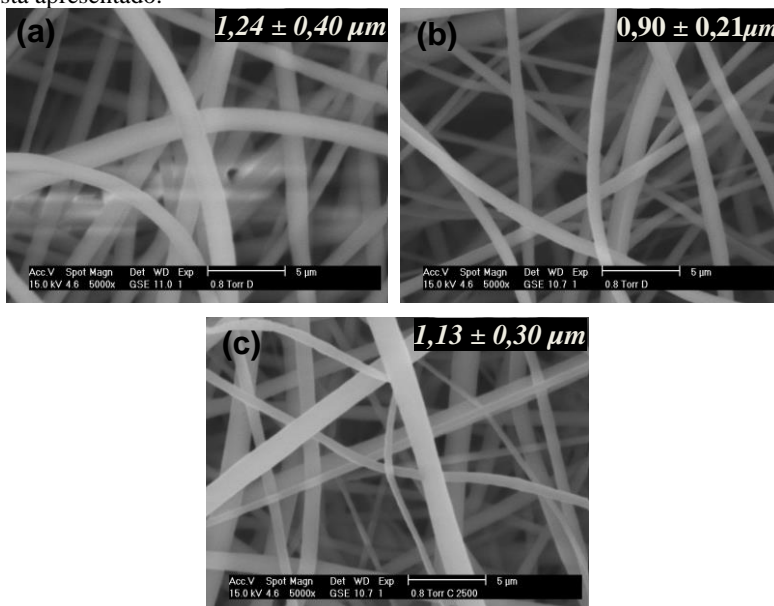
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Baseado nos resultados obtidos, para o sistema estudado, a concentração da solução polimérica e valor de viscosidade aparente (a uma taxa de cisalhamento de $0,46 \text{ s}^{-1}$) mais adequada para a obtenção de fibras eletrofiadas uniformes e livres de defeitos foram de 20 %m de PVDF e 2476 mPa.s, respectivamente. Estes parâmetros foram utilizados para investigar a influência das condições de processamento na eletrofiação das membranas de PVDF.

ii) Tensão aplicada

No processo de eletrofiação é importante estabelecer a tensão que será aplicada à solução polimérica, pois somente após uma tensão crítica ser atingida ocorre a formação das fibras (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Para soluções contendo 20 %m de PVDF, quando tensões menores que 9 kV foram aplicadas, a gota da solução polimérica ficou suspensa na ponta da agulha. Apenas quando a tensão aplicada atingiu 10 kV ocorreu o estiramento da gota originando o Cone de Taylor com a formação de fibras uniformes, conforme morfologia apresentada na Figura 22 (a). Aumentando-se a magnitude da tensão aplicada, não ocorreu uma variação significativa na morfologia das fibras, observando-se apenas variação no diâmetro, conforme valores apresentados nas micrografias da Figura 22. Fibras eletrofiadas utilizando-se 10 kV apresentaram maior diâmetro devido ao menor estiramento da solução polimérica.

Figura 22 - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF como função da tensão aplicada: (a) 10 kV, (b) 15 kV e (c) 17,5 kV, para solução com concentração de 20 %m de PVDF a uma distância entre agulha e coletor de 30 cm e vazão de alimentação de 2,5 mL.h⁻¹. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.



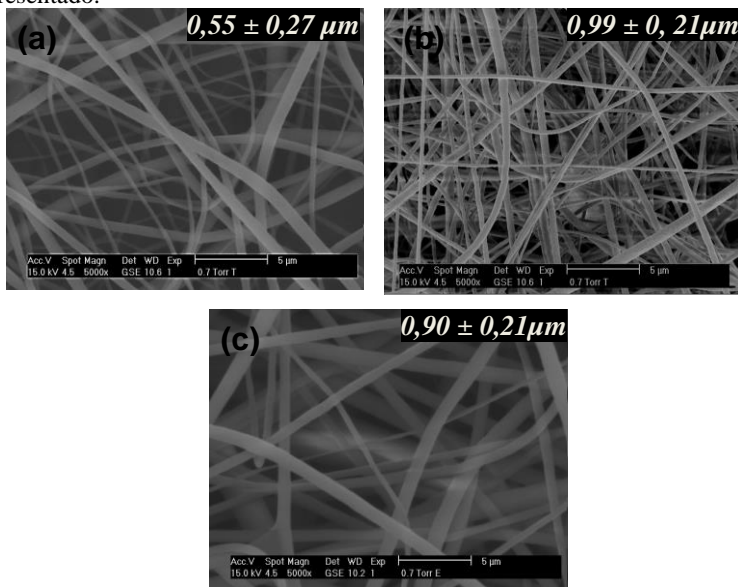
Fonte: Desenvolvido pela Autora

iii) Vazão de alimentação

A Figura 23 apresenta as micrografias de MEV das membranas eletrofiadas a partir de diferentes vazões de alimentação da solução polimérica. Variando-se a vazão de alimentação, verificou-se alteração no diâmetro das fibras eletrofiadas, conforme valores apresentados nas micrografias da Figura 23, sendo que, fibras eletrofiadas com a menor vazão de alimentação, apresentaram menores diâmetros.

A tensão aplicada e a vazão de alimentação têm um efeito menos pronunciado na morfologia das membranas, quando comparado com as propriedades da solução, levando apenas à variação no diâmetro das fibras. Dessa forma, com o objetivo de se obter fibras de PVDF com menor diâmetro a maiores taxas de produção, definiu-se como parâmetros de eletrofiação mais adequados, tensão de 15 kV e vazão de alimentação de 2,5 mL.h⁻¹.

Figura 23 - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF como função da vazão de alimentação: (a) 0,5 mL.h⁻¹ e (b) 1,0 mL.h⁻¹ e (c) 2,5 mL.h⁻¹, para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV, distância entre agulha e coletor de 30 cm. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.

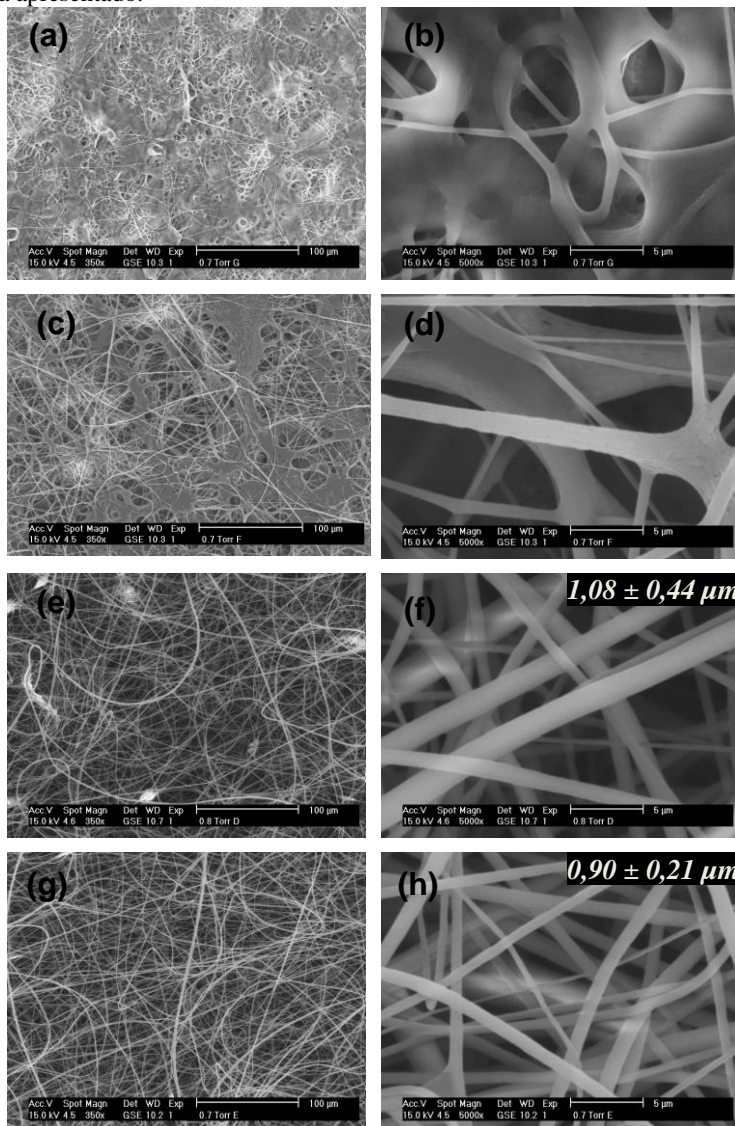


Fonte: Desenvolvido pela Autora

iv) Distância entre a agulha e coletor

A Figura 24 apresenta as micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF utilizando-se diferentes distâncias entre a ponta da agulha e o coletor. As micrografias mostram que a eletrofiação da solução de PVDF utilizando-se menores distâncias entre agulha e coletor (10 e 15 cm, Figura 24 (a - d)) resultaram em fibras com morfologia desuniforme. Isso ocorre porque o solvente não tem tempo suficiente para evaporar antes de atingir o coletor, resultando na deposição de fibras com solvente residual. No entanto, aumentando-se a distância entre a agulha e o coletor (23 e 30 cm) fibras uniformes foram obtidas, conforme observado nas micrografias apresentadas na Figura 24 (e - h). Para essas distâncias não houve variação significativa nos diâmetros das fibras, cujos valores foram de $1,08 \pm 0,44 \mu\text{m}$ e $0,90 \pm 0,21 \mu\text{m}$, para distâncias agulha/coletor de 23 e 30 cm, respectivamente.

Figura 24 - MEV das membranas eletrofiadas de PVDF com distância entre agulha e coletor de: (a, b) 10 cm, (c, d) 15 cm, (e, f) 23 cm e (g, h) 30 cm, para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV e vazão de alimentação de 2,5 mL.h⁻¹. Nas micrografias (f) e (h) o diâmetro médio das fibras também está apresentado.



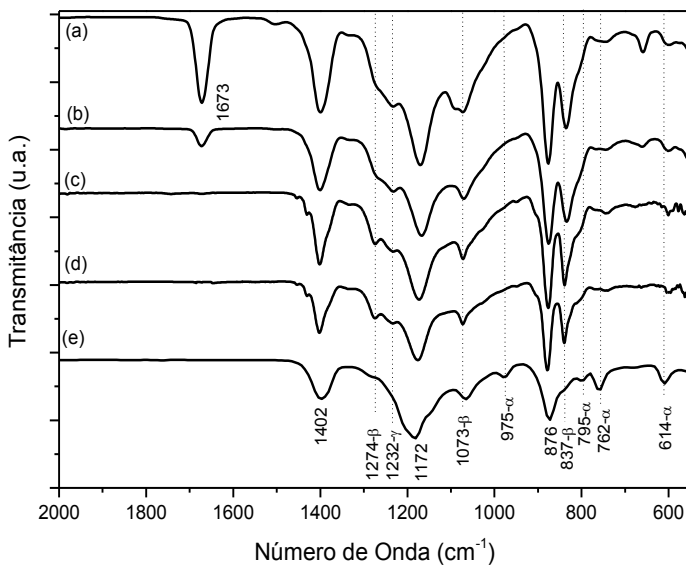
Fonte: Desenvolvido pela Autora

A presença de solvente residual nas membranas eletrofiadas com distâncias entre agulha e coletor de 10 e 15 cm pode ser confirmada a partir dos espectros de FTIR apresentados na Figura 25 (a e b), que foram obtidos logo após a eletrofiação. Pode-se observar a presença de uma banda em 1673 cm^{-1} , atribuída aos grupos C=O dos solventes DMF ou acetona. Por outro lado, para as membranas eletrofiadas com distâncias de 23 e 30 cm, (Figura 25 (c e d)) essa banda não está presente, indicando que ocorreu total evaporação do solvente durante a eletrofiação.

As diferentes fases cristalinas do PVDF, tais como, α (α), β (β), γ (γ) e δ (δ) podem ser identificadas a partir das bandas presentes nos espectros da Figura 25. Membranas eletrofiadas de PVDF apresentam bandas de absorção em 1402 e 876 cm^{-1} (bandas da fase amorfa) atribuídas ao estiramento vibracional C–F e a banda em 1172 cm^{-1} é atribuída as ligações C–C (KIM *et al.*, 2011). As bandas em 837 , 1073 e 1274 cm^{-1} são associadas à fase β . As bandas em 614 e 1232 cm^{-1} são características da fase α e γ , respectivamente. (GREGORIO e BORGES, 2008; YU e CEBE, 2009; WU *et al.*, 2011).

Com o objetivo de investigar o efeito da eletrofiação na formação das fases cristalinas do PVDF, o espectro do PVDF em pó foi obtido para comparação (Figura 25 (e)). As principais diferenças observadas no espectro das membranas eletrofiadas quando comparado ao espectro do PVDF em pó (sem processamento) são o desaparecimento das bandas em 795 e 975 cm^{-1} atribuídas à fase α e o aparecimento das bandas em 837 e 1274 cm^{-1} atribuídas à fase β . De acordo com CHANG *et al.* (2012) e DAMARAJU *et al.* (2013), com a aplicação de um campo elétrico durante a eletrofiação, a solução do polímero ejetada torna-se eletricamente carregada. Essas forças repulsivas resultam em estiramento da solução polimérica, podendo induzir a formação da fase β , que apresenta propriedades ferro, piro e piezelétrica.

Figura 25 - Espectros de FTIR das membranas eletrofiadas de PVDF com distância entre agulha e coletor de: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 23 cm e (d) 30 cm, para solução com concentração de 20 %m, tensão de 15 kV e vazão de alimentação de 2,5 mL.h⁻¹. O espectro do PVDF em pó (e) também é apresentado.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.1.1 Considerações finais

A morfologia das membranas eletrofiadas de PVDF depende da concentração de PVDF na solução. Soluções contendo até 10 %m de PVDF apresentaram viscosidades menores que 500 mPa.s, resultando na formação de membranas contendo gotículas, típicas da ocorrência de *electrospray*. No entanto, aumentando-se a concentração de PVDF para 20 %m e, portanto, elevando-se a viscosidade aparente da solução para 1500 mPa.s, fibras uniformes e livres de defeitos com diâmetros de $0,85 \pm 0,27 \mu\text{m}$ foram obtidas. A tensão aplicada e a vazão de alimentação tiveram um efeito menos pronunciado na morfologia das membranas eletrofiadas, influenciando apenas o diâmetro das fibras. Por outro lado, a distância entre a agulha e o coletor influenciou significativamente a morfologia das membranas eletrofiadas. Desta forma, fibras uniformes foram obtidas com distâncias entre 23 e 30 cm.

A análise de FTIR mostrou que as membranas eletrofiadas de PVDF apresentaram polimorfismo, ou seja, a presença de diferentes fases cristalinas. Além disso, verificou-se que o processo de eletrofiação induz a formação da fase β , que apresenta propriedades piezelétricas.

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que as condições mais apropriadas para a obtenção de membranas eletrofiadas de PVDF com fibras uniformes e livres de defeitos são: concentração de PVDF na solução de 20 %m, tensão de 15 kV, vazão de alimentação de $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$ e distância entre agulha e coletor de 30 cm.

4.2 FIBRAS ELETROFIADAS DE PVDF RECOBERTAS COM POLIPIRROL

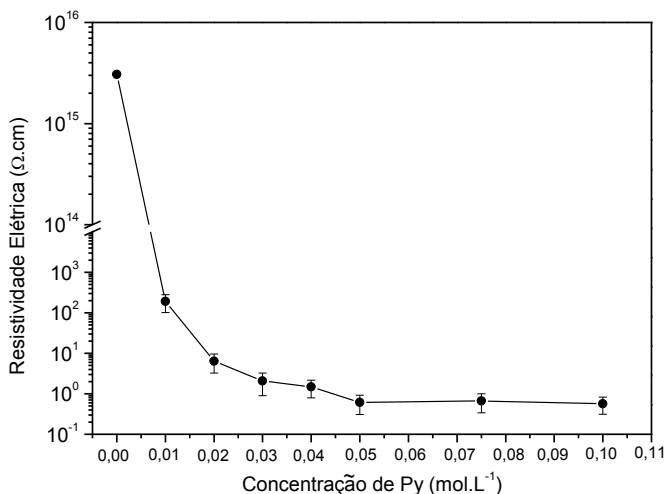
As membranas constituídas por fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com polipirrol (PVDF/PPy) foram obtidas a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença das membranas eletrofiadas. A influência de diferentes condições de síntese, tais como, razão molar oxidante/monômero e concentração de monômero foi estudada visando à obtenção de um conjunto apropriado de parâmetros para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy para serem utilizadas como materiais sensíveis à compressão.

Inicialmente foi investigado o efeito da razão molar oxidante/monômero ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$) na resistividade elétrica das membranas de PVDF/PPy, mantendo-se o mesmo tempo usado na síntese polipirrol (PPy), isto é, 6 horas. Neste estudo, foram utilizadas diferentes concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$, enquanto que a concentração de monômero ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) foi mantida constante. Os valores de resistividade elétrica das membranas de PVDF/PPy obtidas a partir da polimerização *in situ* com razão molares de 2/1, 3/1 e 4/1 foram de $0,6 \pm 0,1$, $0,6 \pm 0,2$ e $0,7 \pm 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente, os quais são similares aos valores encontrados para o PPy puro ($0,4 \pm 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) e cerca de 10^{15} ordens de grandeza menor do que o PVDF puro ($3,3 \times 10^{15} \pm 0,3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$).

A partir dos resultados obtidos optou-se por utilizar a menor razão molar oxidante/pirrol, (2/1), uma vez que os valores de resistividade foram similares aos valores encontrados para as membranas preparadas com maiores razões molares. A utilização de quantidades elevadas de oxidante na polimerização *in situ* do pirrol pode resultar na fragilização das fibras (MERLINI, RAMÔA e BARRA, 2013) e redução da adesão entre o PPy e a fibra.

A Figura 26 ilustra a variação da resistividade elétrica em função da concentração de pirrol utilizada na reação. Pode-se notar que a resistividade elétrica da membrana de PVDF/PPy diminui acentuadamente de $3,1 \times 10^{15}$ para $0,6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ com o aumento da concentração de pirrol, atingindo-se valor próximo ao do PPy puro para concentração de pirrol de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. A resistividade elétrica obtida para fibras de PVDF recobertas com PPy foi superior aos valores encontrados na literatura, como por exemplo, para membranas eletrofiadas de poli (ácido láctico) revestidas com PPy (LEE *et al.*, 2009).

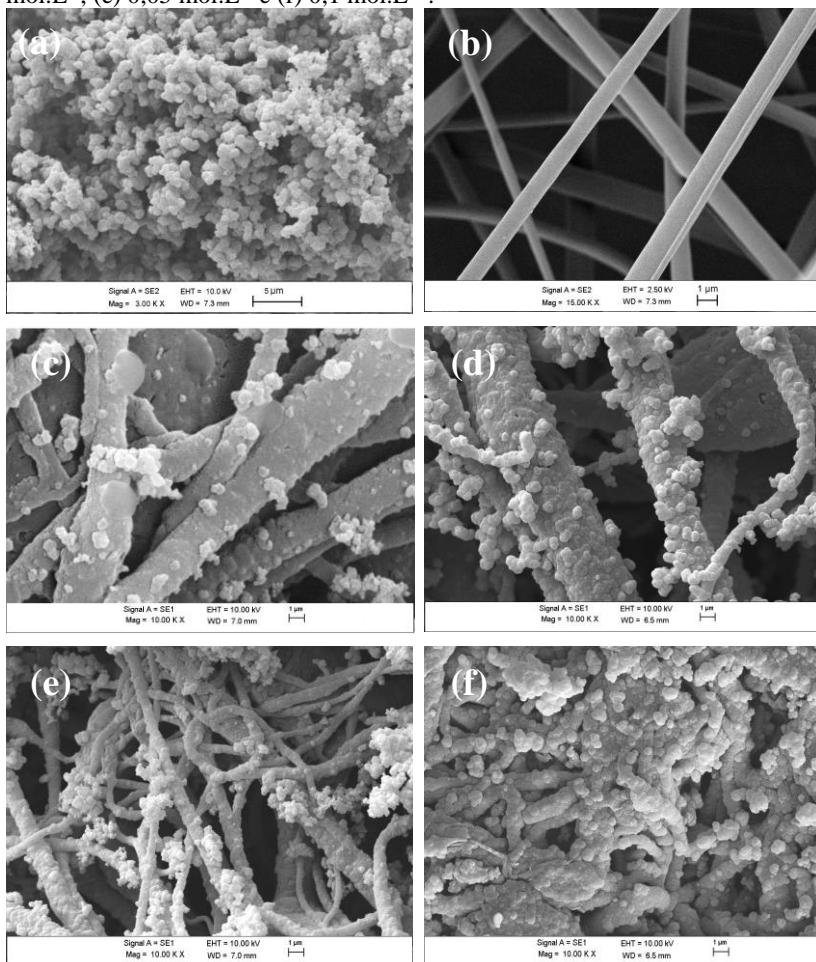
Figura 26 - Resistividade elétrica das membranas constituídas por fibras de PVDF recobertas com PPy como função da concentração de pirrol no meio reacional, com razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$ de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 27 ilustra as micrografias de MEV do PPy puro, das membranas eletrofiadas de PVDF puro e das membranas de PVDF/PPy obtidas com diferentes concentrações de pirrol no meio reacional. O PPy é composto por aglomerados contendo partículas com diâmetros menores do que 100 nm. A membrana eletrofiada de PVDF (Figura 27 (b)) é constituída por uma rede tridimensional formada por fibras com diâmetros de $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$. A membrana de PVDF/PPy obtida com $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py (Figura 27 (c)), apresenta uma camada contínua de PPy que recobre as fibras de PVDF. No entanto, com o aumento da concentração de pirrol, (Figura 27 (d e e)), nanopartículas de PPy com diâmetro médio de 100 nm apresentam-se próximas umas das outras, formando uma camada de PPy que reveste homogeneamente a superfície das fibras eletrofiadas de PVDF, com formação de alguns aglomerados. Além disso, na membrana de PVDF/PPy preparada com a maior concentração de pirrol formam-se aglomerados de PPy entre as fibras de PVDF recobertas com PPy, podendo resultar na redução da porosidade da membrana, conforme observado na Figura 27 (f).

Figura 27 - Micrografias de MEV: (a) PPy, (b) membrana eletrofiada de PVDF e fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy preparadas com razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$ de 2/1 e concentrações de Py de (c) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, (e) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e (f) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presente no PPy e nas membranas de PVDF/PPy está apresentada na Tabela 3. Conforme esperado, não foi detectado N na estrutura do PVDF e a quantidade de N presente nas fibras de PVDF recobertas com PPy aumentou com o aumento da concentração de pirrol utilizada no

meio reacional. Considerando que a concentração de N presente no PPy, corresponde a 100 %m de PPy puro, a concentração deste elemento foi utilizada para calcular a quantidade dos componentes presentes nas fibras recobertas, conforme Equação 5. A quantidade de PPy incorporado nas fibras eletrofiadas de PVDF aumenta significativamente com o aumento da concentração de pirrol no meio reacional.

Tabela 3 - Análise elementar de CHN do PVDF, PPy e membranas de PVDF/PPy com diferentes concentrações de pirrol, com razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$ de 2/1 e percentual de PPy incorporado nas fibras de PVDF.

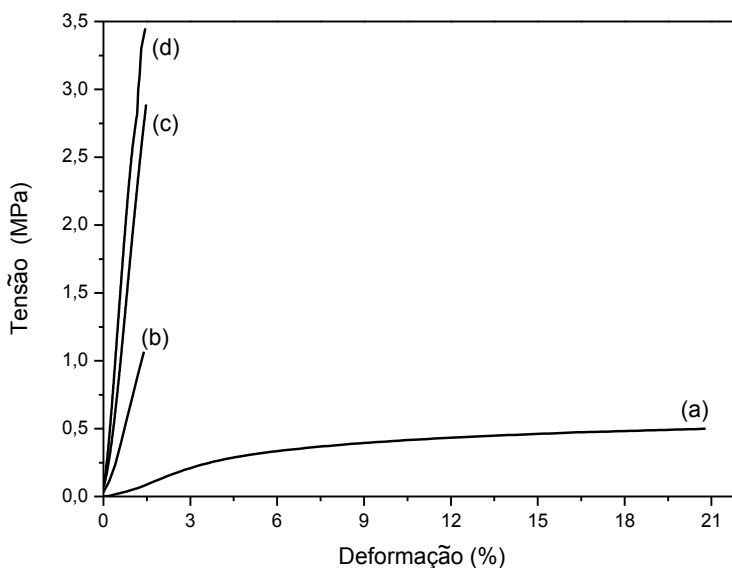
Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Teor de PPy incorporado nas fibras* (%m)
PVDF	$37,69 \pm 0,10$	$3,29 \pm 0,03$	0,00	0,00
PPy	$54,58 \pm 0,10$	$3,93 \pm 0,04$	$15,68 \pm 0,04$	100,00
PVDF/PPy [0,01]	$38,20 \pm 0,08$	$3,16 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,07$	3,82
PVDF/PPy [0,05]	$46,22 \pm 0,18$	$3,60 \pm 0,04$	$8,41 \pm 0,13$	53,63
PVDF/PPy [0,1]	$51,76 \pm 0,24$	$4,07 \pm 0,13$	$12,87 \pm 0,23$	82,07

* Calculado pela diferença entre a quantidade de N presente no PPy puro e na membrana de PVDF/PPy.

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A adição do PPy na superfície das fibras eletrofiadas de PVDF resulta em modificações nas propriedades mecânicas, conforme pode-se observar nas curvas representativas de tensão *versus* deformação apresentadas na Figura 28. Os valores de tensão na ruptura (σ), módulo elástico (E) e deformação (ϵ) das membranas de PVDF e PVDF/PPy estão apresentados na Tabela 4. A membrana eletrofiada de PVDF apresenta um comportamento dúctil, com deformação de $21,2 \pm 0,6$ %, tensão na ruptura e módulo elástico de $0,5 \pm 0,1$ MPa e $6,8 \pm 0,1$ MPa, respectivamente. A tensão na ruptura e o módulo elástico aumentam significativamente com o aumento da concentração de Py no meio reacional, provavelmente devido a transferência de tensões das fibras de PVDF para as partículas de PPy, o que induz a um efeito de reforço. Este resultado sugere boa adesão na interface entre PPy e PVDF. Por outro lado, com o aumento da quantidade de PPy incorporado na superfície das fibras, a deformação na ruptura é reduzida, indicando que a adição do PPy torna as membranas mais frágeis.

Figura 28 - Curvas representativas de tensão *versus* deformação: (a) PVDF e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (b) 0,01 mol.L⁻¹, (c) 0,05 mol.L⁻¹ e (d) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 4 - Propriedades de tração das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com concentrações de Py de 0,01, 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.

Amostra	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)
PVDF	$0,5 \pm 0,1$	$21,2 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,4$
PVDF/PPy [0,01]	$1,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$	$39,4 \pm 0,6$
PVDF/PPy [0,05]	$2,8 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,1$	$122,8 \pm 0,9$
PVDF/PPy [0,1]	$3,5 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	$195,5 \pm 0,7$

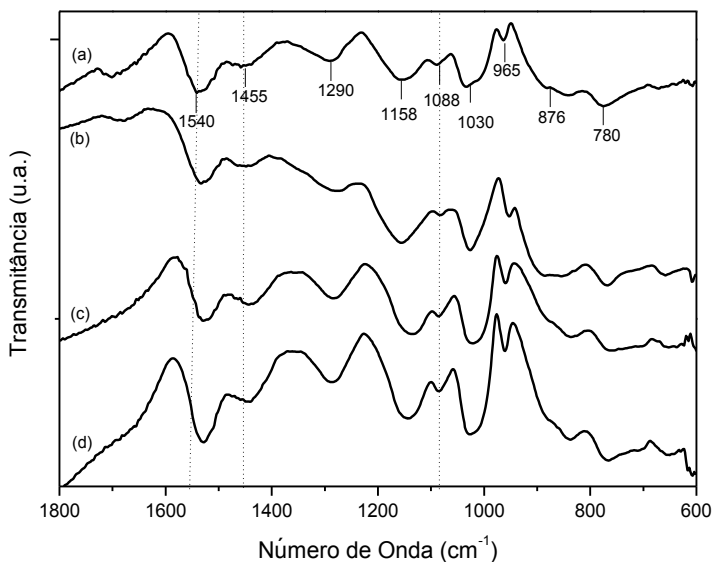
Fonte: Desenvolvido pela Autora

O espectro de FTIR do PPy puro e das membranas constituídas de fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy obtidas com diferentes concentrações de Py estão apresentados na Figura 29. O espectro do PPy exibe bandas de absorção em 1540 cm⁻¹ e 1455 cm⁻¹ que estão

relacionadas ao estiramento vibracional dos grupos C–C e C–N do anel de pirrol, respectivamente (BLINOVA *et al.*, 2007; MÜLLER *et al.*, 2011b; MERLINI *et al.*, 2012). A banda em 1290 cm^{-1} é atribuída a deformações no plano das ligações C–H ou C–N, enquanto que as bandas em 1158 e 1030 cm^{-1} são atribuídas ao modo de flexão dos grupos C–H (OMASTOVA *et al.*, 2003; MÜLLER *et al.*, 2011b). A banda de absorção em 1088 cm^{-1} corresponde a deformações no plano do grupo N^+H_2 que é formado no PPy dopado (BLINOVA *et al.*, 2007). As deformações vibracionais C–H fora do plano estão relacionadas com as bandas em 965 e 780 cm^{-1} (MERLINI *et al.*, 2012).

As membranas de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py, exibem bandas de absorção similares ao PPy puro, confirmando que as fibras de PVDF foram recobertas com uma camada externa de PPy. No entanto, nas membranas PVDF/PPy, as bandas de absorção em 1540 e 1455 cm^{-1} observadas para o PPy puro são deslocadas para aproximadamente 1525 e 1433 cm^{-1} (linhas tracejadas). Esse deslocamento pode ser atribuído à interação entre os grupos amina (–NH) do polipirrol com grupos do PVDF que induz à adesão das partículas de PPy na superfície das fibras de PVDF. Este fato corrobora os resultados apresentados nos ensaios de tração em que foi observado um efeito de reforço com a adição do PPy na superfície das fibras. No entanto, pode-se observar que a banda de absorção em 1088 cm^{-1} , relacionado ao modo vibracional no plano (N^+) não apresenta deslocamento significativo nos espectros das membranas de PVDF/PPy. Esse resultado indica que o grau de protonação do PPy presente nas membranas de PVDF/PPy não é afetado pela presença do PVDF.

Figura 29 - Espectros de FTIR do (a) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (b) 0,01 mol.L⁻¹, (c) 0,05 mol.L⁻¹ e (d) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.

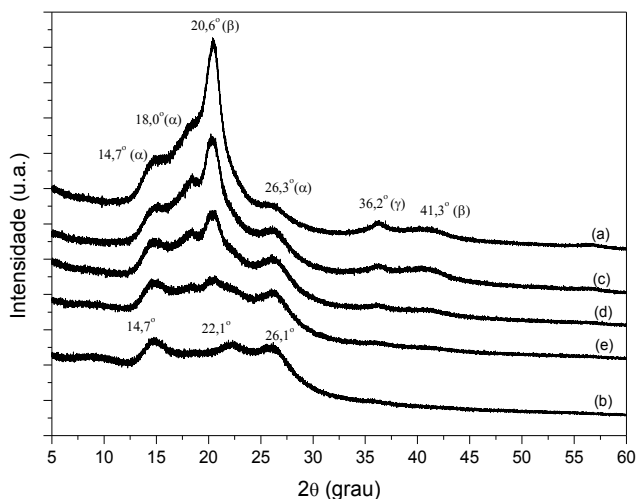


Fonte: Desenvolvido pela Autora

Na Figura 30 estão apresentados os difratogramas de Raios-X para o PVDF, PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py no meio reacional. O difratograma de Raios-X revela que a membrana eletrofiada de PVDF apresenta picos em $2\theta = 14,7^\circ$, $18,0^\circ$, e $26,3^\circ$ correspondentes aos planos (110) (ZHONG *et al.*, 2011), (020) (COZZA *et al.*, 2013) e (021) (PRAMODA *et al.*, 2005; HUANG *et al.*, 2010) presentes na fase cristalina α do PVDF. O pico em $2\theta = 20,6^\circ$ corresponde aos planos (110) e (200) e aquele em $41,3^\circ$ corresponde ao plano (111) da fase β (YU e CEBE, 2009; KIM *et al.*, 2011). O pico em $2\theta = 36,2^\circ$ é atribuído a fase γ (KIM *et al.*, 2011). O difratograma do PPy apresenta um halo amorfo e os picos em $2\theta = 14,7$, $22,1$ e $26,1^\circ$ estão relacionados à fase cristalina do PPy. Pode-se verificar que fibras de PVDF recobertas utilizando-se menores concentrações de Py apresentam picos de difração similares ao PVDF. À medida que aumenta a concentração

de Py, os picos atribuídos ao PVDF reduzem significativamente, e as membranas de PVDF/PPy passam a apresentar espectro similar ao PPy puro.

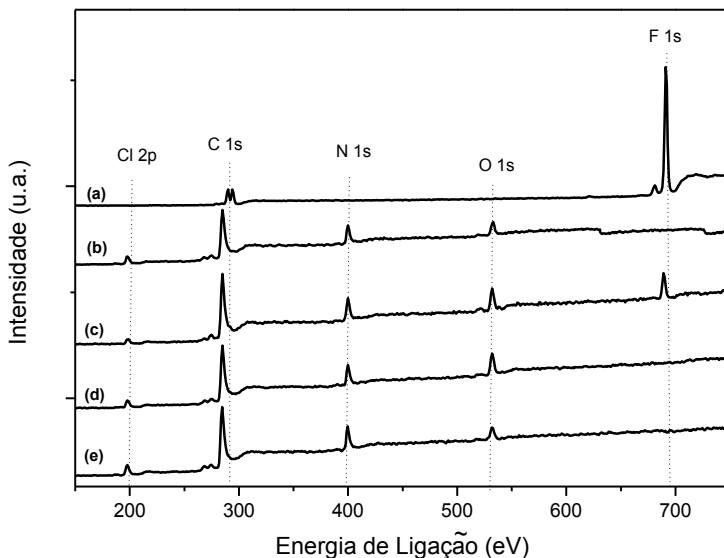
Figura 30 - Difratomogramas de DRX do (a) PVDF, (b) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de Py de (c) 0,01 mol.L⁻¹, (d) 0,05 mol.L⁻¹ e (e) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A técnica de XPS foi utilizada para avaliar a composição da superfície, interação química e o grau de dopagem de cada amostra. A Figura 31 apresenta os espectros de XPS do PPy e das membranas de PVDF e de PVDF/PPy recobertas com diferentes concentrações de Py. O espectro de XPS da membrana eletrofiada de PVDF apresenta um pico a 691,2 eV relacionado à presença do F 1s e dois picos atribuídos ao C 1s, em 289,4 e 293,9 eV, que podem ser atribuídos aos grupos CH₂ e CF₂, respectivamente (LI *et al.*, 2012). O PPy e as membranas de PVDF/PPy apresentam picos em 197,2 eV (Cl 2p), 284,9 eV (C 1s), 399,6 eV (N 1s) e 532,0 eV (O 1s). A presença de oxigênio no PPy e nas membranas de PVDF/PPy pode ser atribuída a oxidação da superfície durante a polimerização do Py em solução aquosa usando FeCl₃.6H₂O como oxidante (MANSOURI e BURFORD, 1997). A fração elementar de cada componente está apresentada na Tabela 5.

Figura 31 - Espectros de XPS do (a) PVDF, (b) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de Py de (c) 0,01 mol.L⁻¹, (d) 0,05 mol.L⁻¹ e (e) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 5 - Composição elemental obtida por XPS para o PPy, membranas de PVDF e de PVDF/PPy.

Amostra	Razão em área (At.%)				
	Cl	C	N	O	F
PPy	9,51	56,25	17,14	17,10	-
PVDF	-	18,00	-	-	82,00
PVDF/PPy [0,01]	3,93	45,15	13,46	16,51	20,95
PVDF/PPy [0,05]	11,05	55,85	17,61	15,49	-
PVDF/PPy [0,1]	10,72	55,80	18,76	14,72	-

Fonte: Desenvolvido pela Autora

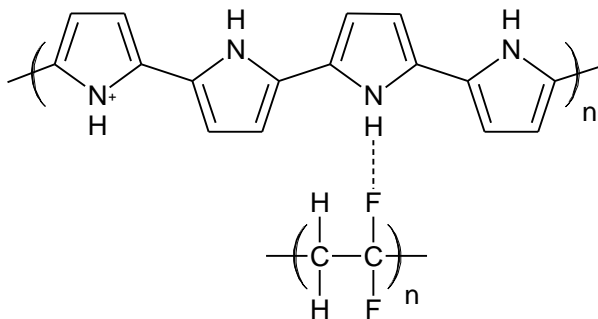
Surpreendentemente, nenhum sinal relacionado aos átomos de flúor foi observado para as membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de Py de 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹. Entretanto, é importante ressaltar que a técnica de XPS pode detectar elementos na superfície em

espessuras menores do que 50 Å (5 nm). Este comportamento corrobora com a hipótese anteriormente levantada nas análises de resistividade elétrica, MEV e FTIR de que as partículas de PPy formam camadas contínuas que recobrem a superfície das fibras de PVDF.

Por outro lado, no espectro de XPS da membrana preparada com 0,01 mol.L⁻¹ de Py foi possível observar a presença de F, indicando que a camada de PPy aderida na superfície da fibra de PVDF é inferior a 50 Å. Observa-se também para esta membrana, um deslocamento do pico F 1s para menores energias de ligação (689,0 eV) quando comparado à aquele presente no PVDF, sugerindo a interação entre os grupos do PVDF e PPy.

Considerando os deslocamentos observados nas análises de FTIR e XPS relacionados às bandas de absorção dos grupos C–N e ao pico atribuído ao F 1s, respectivamente, na membrana de PVDF/PPy [0,01], foi proposta a interação dipolo-dipolo entre os grupos H⁺ (–N–H) do PPy com os grupos F⁻ (–C–F) do PVDF, conforme ilustrado na Figura 32.

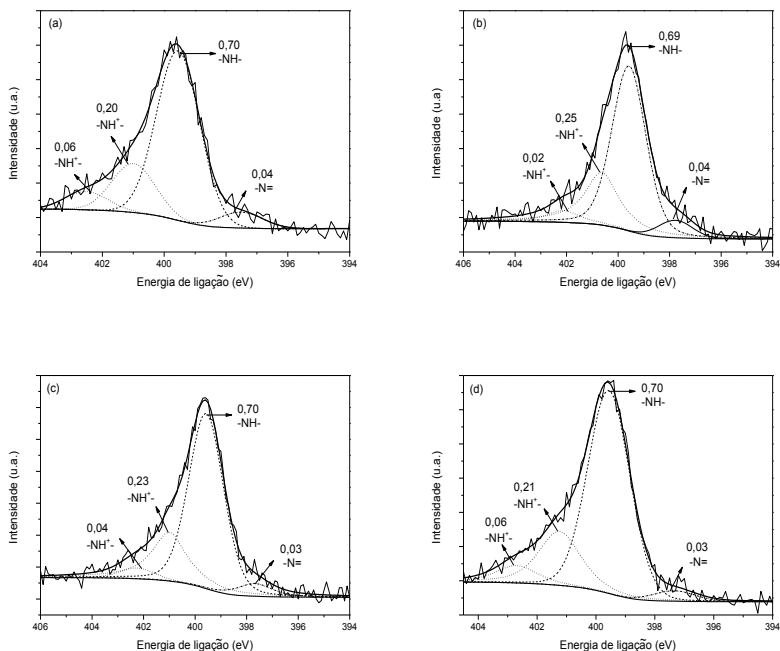
Figura 32 - Interação proposta entre os grupos funcionais –C–F do PVDF e –N–H do PPy.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 33 apresenta o espectro N 1s e os picos resultantes da desconvolução das amostras de PPy puro e membranas de PVDF/PPy. Os espectros do PPy e PVDF/PPy possuem picos em 399,6 e 397,5 eV que estão relacionados aos grupos amina (–NH–) e iminas (–N=), respectivamente, enquanto que os picos em 401,1 e 402,5 eV são atribuídos aos nitrogênio protonado do PPy (–NH⁺–) (HASIK *et al.*, 2002; MÜLLER *et al.*, 2011a).

Figura 33 - Espectro de XPS do nitrogênio 1s: (a) PPy e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentração de pirrol de (b) 0,01 mol.L⁻¹, (c) 0,05 mol.L⁻¹ e (d) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Na Tabela 6 está apresentada a quantidade de nitrogênio carregado positivamente e nitrogênio neutro presente na superfície do PPy e fibras de PVDF recobertas com PPy. A quantidade de nitrogênio carregado positivamente nas membranas de PVDF/PPy é similar a encontrada no PPy puro, ou seja, o grau de dopagem do PPy não é afetado pela presença das fibras de PVDF, corroborando com os resultados de FTIR. O grau de protonação do PPy obtido nesse estudo é de aproximadamente 25 %, indicando que para cada quatro unidades de repetição de pirrol, um nitrogênio está protonado pelo contra íon, como ilustrado Figura 34 (KANG *et al.*, 1990). Nessa situação, teoricamente, as razões molares entre C/N e Cl/N para o polipirrol devem ser de 4,0 e 0,25, respectivamente. A quantidade de resíduo de agente oxidante presente foi calculada a partir da diferença entre a razão molar de Cl/N e

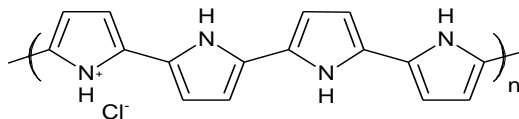
da proporção de nitrogênio positivo (Cl/N - NH⁺), como indicado na Tabela 6. Apesar das amostras de PPy e PVDF/PPy preparadas com 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹ de Py terem sido lavadas várias vezes com água após as sínteses, foi detectada quantidade significativa de resíduo de oxidante.

Tabela 6 - Razão molar Cl/N e C/N, proporção de variedades de N e grau de dopagem obtidos através da técnica de XPS para o PPy puro e PVDF/PPy.

Amostra	Razão molar Cl/N	Razão molar C/N	Proporção de			Cl/N - N ⁺	Grau de dopagem (%)
			=N-	-NH-	N ⁺		
PPy	0,55	3,28	0,04	0,70	0,26	0,29	26
PVDF/PPy [0,01]	0,29	3,35	0,04	0,69	0,27	0,02	27
PVDF/PPy [0,05]	0,62	3,17	0,03	0,70	0,27	0,35	27
PVDF/PPy [0,1]	0,57	2,97	0,03	0,70	0,27	0,30	27

Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 34 - Estrutura química proposta para a unidade de repetição do polipirrol.



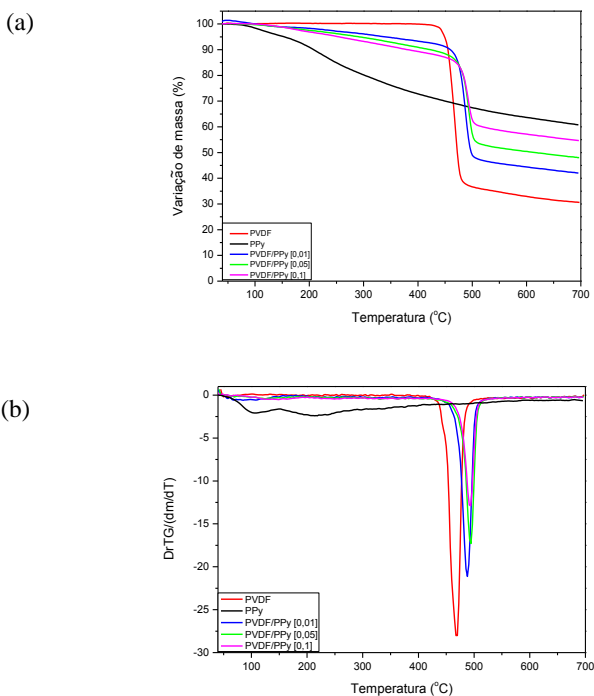
Fonte: KANG *et al.* (1990)

As curvas termogravimétricas (TG) e da derivada primeira da variação de massa (DrTG) do PVDF, PPy e PVDF/PPy são mostradas na Figura 35. As membranas eletrofiadas de PVDF exibem apenas uma variação de massa em 468 °C (ponto máximo da DrTG) que é atribuída à decomposição da cadeia polimérica, com um resíduo de 30,6 a 700 °C (ZHONG *et al.*, 2012). O PPy apresenta duas etapas de degradação, sendo a primeira em aproximadamente 100 °C que pode ser atribuída à eliminação de água e a segunda etapa acima de 220 °C em que ocorre a degradação dos contraíons e a degradação da cadeia principal do polímero condutor (MÜLLER, 2012), apresentando um resíduo final de 60,7 %m.

Para as membranas de PVDF/PPy pode-se verificar que a degradação inicia em menores temperaturas, aproximadamente 160 °C, que corresponde a degradação do PPy. Verifica-se também um estágio de variação de massa em aproximadamente 490 °C atribuído à

degradação térmica do PVDF. No entanto, a temperatura máxima de degradação das membranas de PVDF/PPy é deslocada de 468 °C (PVDF) para 487, 494 e 495 °C, para membranas preparadas com 0,01, 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹ de Py, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído a interação entre os componentes e ao efeito protetivo da camada externa de PPy que atua como uma barreira à degradação térmica do PVDF. Resultados similares foram observados para tecidos de seda revestidos com PPy (CUCCHI *et al.*, 2009) e celulose bacteriana recobertas com PPy (MÜLLER, 2012). No entanto, a 700 °C o resíduo obtido para as membranas de PVDF/PPy foi maior do que o PVDF puro devido a presença do PPy. A diferença na quantidade de resíduo pode ser atribuída a variação de PPy presente nas fibras de PVDF.

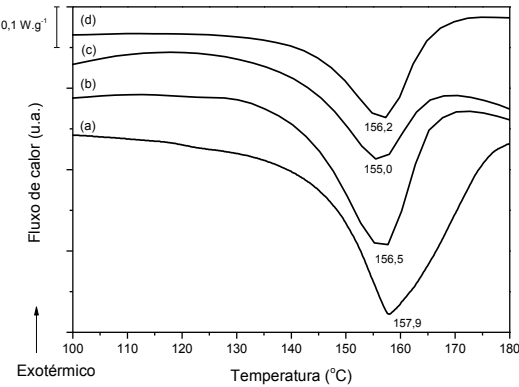
Figura 35 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy e das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py, com razão molar FeCl₃.6H₂O/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Termogramas de DSC do PVDF e das membranas de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py são mostrados na Figura 36. A membrana eletrofiada de PVDF exibe uma transição endotérmica em 158 °C atribuída à fusão da estrutura cristalina. Essa transição é deslocada para menores temperaturas após o recobrimento com PPy. A área endotérmica de entalpia de fusão (ΔH_f) foi extraída das curvas de DSC no primeiro aquecimento e usada para calcular a cristalinidade. A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura de fusão (T_f), área de entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalinidade (X_c) do PVDF e PVDF/PPy. O PVDF apresentou uma cristalinidade de 56 % e após o recobrimento com PPy a cristalinidade diminui significativamente com o aumento da fração mássica de PPy depositada na superfície das fibras.

Figura 36 - Curvas de DSC do (a) PVDF e membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) 0,01 mol.L⁻¹, (c) 0,05 mol.L⁻¹ e (d) 0,1 mol.L⁻¹, com razão molar FeCl₃/Py de 2/1.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 7 – Resultados de DSC das membranas de PVDF e de PVDF/PPy preparadas com diferentes concentrações de Py.

Amostra	Temperatura de fusão T_f (°C)	Entalpia de fusão ΔH_f (J.g ⁻¹)	Cristalinidade X_c (%)
PVDF	158	59,1	56
PVDF/PPy [0,01]	156	39,7	40
PVDF/PPy [0,05]	155	17,0	35
PVDF/PPy [0,1]	156	5,1	26

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 37 apresenta as curvas de variação da resistividade elétrica das membranas de PVDF/PPy, quando submetidas a 25 ciclos de compressão (até 2,5 MPa) e descompressão, respectivamente. As curvas da variação da resistividade elétrica durante 5 ciclos de compressão e descompressão, estão apresentados no APÊNDICE A. Nota-se para todos os sistemas, uma redução da resistividade elétrica em função do aumento da tensão de compressão (ciclo de compressão). Esse comportamento pode estar associado com a estrutura fibrosa tridimensional da membrana formada por fibras de PVDF recobertas com PPy. Durante a aplicação da tensão de compressão a distância entre as fibras diminui, levando a formação de novos caminhos condutores, e consequentemente reduzindo a resistividade em relação ao valor da membrana sem aplicação de tensão. No entanto, quando a tensão de compressão é gradativamente retirada (ciclo de descompressão), após o segundo ciclo de compressão, as fibras retornam às suas posições iniciais e a resistividade elétrica da membrana tende a retornar a valores próximos ao inicial sem a aplicação da tensão de compressão. É importante ressaltar que todas as membranas de PVDF/PPy apresentaram uma resposta relativamente maior no primeiro ciclo. Esse comportamento pode estar associado à acomodação da amostra entre os eletrodos ou deformação plástica da membrana.

A variação da resistividade elétrica sob tensão de compressão foi influenciada pela quantidade de PPy presente nas fibras. A membrana preparada com $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py, que contém 3,8 %m de PPy, (Figura 37 (a)) apresentou resistividade elétrica inicial na ordem de $10^5 \Omega\text{.cm}$. No primeiro ciclo de compressão, a resistividade elétrica diminui de $2,1 \times 10^5$ para $6,3 \times 10^4 \Omega\text{.cm}$, porém a mesma não retorna ao seu valor inicial após a remoção da tensão de compressão (ciclo de compressão). Além disso, a magnitude da variação da resistividade elétrica diminuiu com o aumento dos ciclos de compressão e descompressão, provavelmente devido à destruição de caminhos condutores ou deformação plástica da matriz. Dessa forma, a variação de resistividade elétrica no primeiro ciclo não foi considerada devido à acomodação da amostra entre os eletrodos ou deformação plástica da membrana.

Por outro lado, observa-se que a magnitude da resposta elétrica é relativamente maior para a membrana preparada com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, que contém 53,6 %m de PPy (Figura 37 (b)). No primeiro ciclo de compressão a resistividade diminui em torno de uma ordem de grandeza de $7,6 \times 10^3$ para $5,3 \times 10^2 \Omega\text{.cm}$ com o aumento da tensão de compressão. Assim como a membrana contendo 3,8 %m de PPy, a resistividade elétrica para a amostra com 53,6 %m de PPy não retorna

ao seu valor inicial. Observa-se também uma redução na magnitude da resistividade elétrica com o aumento do número de ciclo de compressão, sendo que no 25º ciclo a variação foi de $1,6 \times 10^3$ a $9,8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

Adicionalmente, a membrana de PVDF/PPy preparada com a maior concentração de Py ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (82,1 %m de PPy) apresentou uma resposta relativamente maior no primeiro ciclo, variando de $2,1 \times 10^3$ a $1,6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ (Figura 37 (c)). No entanto, do 2º até o 25º ciclo não ocorreu alteração significativa na magnitude da resposta, com variação na resistividade elétrica de $2,5 \times 10^2$ a $1,6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, que é menor do que àquela apresentada pelas membranas preparadas com menores concentrações de Py.

O percentual de variação da resistividade elétrica ($\Delta\rho$) alcançada no final de cada ciclo de compressão foi calculado a partir da Equação 9 (SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005):

$$\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \cdot 100 \quad (9)$$

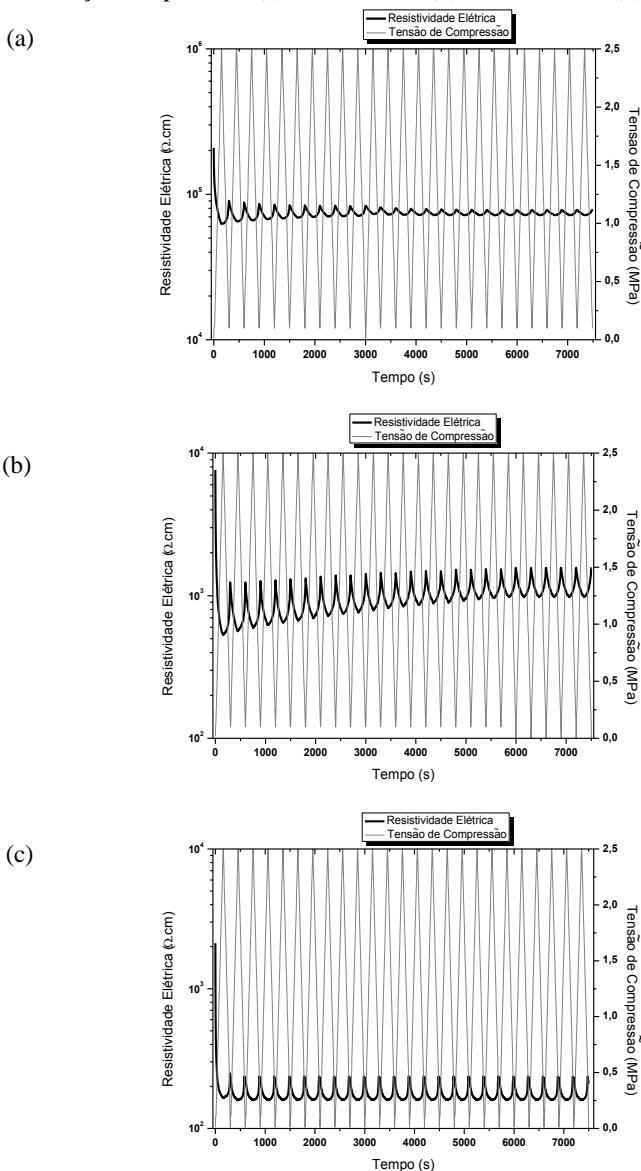
onde ρ representa a resistividade elétrica obtida a uma determina tensão de compressão e ρ_0 representa a resistividade inicial em cada ciclo de compressão. O percentual de variação da resistividade elétrica ($\Delta\rho$) foi calculado para o 1º, 2º, 10º, 15º e 25º ciclos de compressão, conforme valores apresentados na Tabela 8. Conforme comentando anteriormente, a variação de resistividade elétrica para o primeiro ciclo não foi considerada devido à acomodação da amostra entre os eletrodos.

Tabela 8 - Variação máxima da resistividade elétrica nas membranas de PVDF/PPy sob tensão de compressão nos ciclos 1, 2, 10, 15 e 25.

Amostra	Variação da resistividade ($\Delta\rho$) (%)				
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 10	Ciclo 15	Ciclo 25
PVDF/PPy [0,01]	69,9	27,6	11,7	8,7	7,8
PVDF/PPy [0,05]	93,1	54,5	44,4	39,4	34,7
PVDF/PPy [0,1]	92,2	35,4	31,6	30,8	30,4

Fonte: Desenvolvido pela autora

Figura 37 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (a) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e (c) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A partir dos valores apresentados na Tabela 8 é possível verificar claramente que a membrana preparada com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentou um percentual de variação da resistividade elétrica superior as demais membranas, sendo que a diferença na magnitude da resposta do 2º para o 25º ciclo é menor na membrana preparada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py. A diferença na magnitude da resposta observada nas membranas preparadas com diferentes concentrações de Py está associada à morfologia e a quantidade de PPy incorporada nas fibras. Para as membranas preparadas com concentração de Py de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ verificou-se que ocorreu o recobrimento da superfície, porém a quantidade de PPy incorporada na membrana é baixa (3,82 %m) e a distância entre as fibras é relativamente maior. Dessa forma, devido a quantidade insuficiente de polímero condutor depositada na superfície de algumas fibras, a tensão de compressão aplicada induz a formação de poucos caminhos condutores. Por outro lado, quando a concentração de Py na solução foi aumentada para $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, a quantidade de PPy depositada na superfície das fibras é de 53 %m, formando uma camada contínua de partículas de PPy, conforme observado nas micrografias de MEV. Dessa forma, o espaçamento entre as fibras é menor, permitindo maior contato entre as mesmas com a formação de uma rede condutora quando a tensão de compressão é aplicada. Entretanto, a membrana preparada com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py apresenta menor variação de resistividade do que a membrana contendo $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py devido a grande quantidade de PPy (82,1 %m) que induz a formação de uma rede condutora para baixas taxas de deformação.

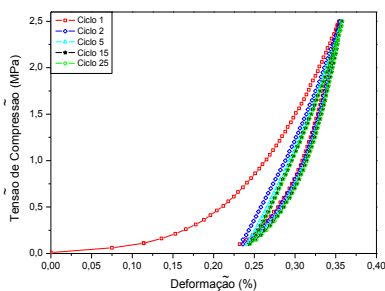
Ensaio eletromecânicos também foram realizados nas membranas de PVDF recobertas com PPy utilizando-se tensão de compressão de até 5 MPa. No entanto, todas as amostras apresentaram deformação irreversível após o primeiro ciclo, indicando que, para essas membranas, essa tensão de compressão é muito elevada, ocasionando deformação plástica da matriz ou destruição dos caminhos condutores.

A Figura 38 apresenta as curvas de tensão de compressão *versus* deformação das membranas de PVDF/PPy submetidas a 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão. Todas as membranas apresentam deformação irreversível após a descompressão no primeiro ciclo, devido à acomodação da amostra entre os eletrodos e/ou deformação plástica da amostra, conforme comentado anteriormente. Para os demais ciclos, nota-se que as membranas sintetizadas com concentrações de Py de $0,01$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentam maior grau de histerese quando comparado com a membrana preparada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py. Esse comportamento pode estar associado ao volume

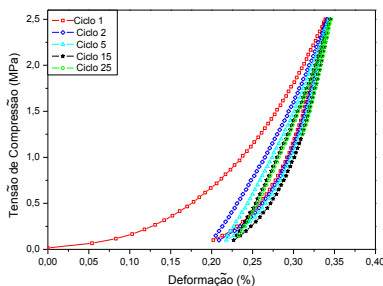
livre da membrana, isto é, o espaço não ocupado pelo PPy entre as fibras de PVDF. Quanto menor for a quantidade de PPy, maior o volume livre entre as fibras de PVDF e, portanto, a deformação e o tempo de recuperação elástica da membrana serão maiores.

Figura 38 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

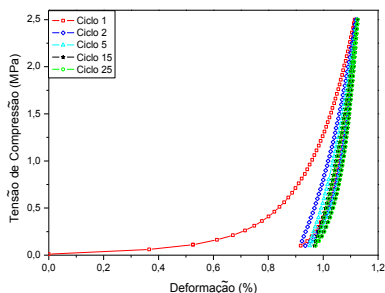
(a)



(b)



(c)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.2.1 Considerações finais

Uma nova membrana condutora, flexível e eletricamente sensível à compressão foi obtida a partir da eletrofiação do PVDF, e posterior recobrimento através da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol. A resistividade elétrica das fibras de PVDF recobertas com PPy reduziu significativamente de $3,1 \times 10^{15}$ para $0,6 \Omega \cdot \text{cm}$ com o aumento da concentração de pirrol, atingindo valores constantes após concentração de Py de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

As micrografias de MEV revelaram que as membranas eletrofiadas de PVDF são constituídas de uma rede de fibras com diâmetros de $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Após a polimerização *in situ*, as fibras de PVDF foram recobertas com partículas de PPy, com diâmetros menores do que 100 nm, que formam uma camada contínua na superfície das fibras. A quantidade de PPy depositada na superfície das fibras de PVDF aumentou significativamente com o aumento da concentração de Py no meio reacional, tornando as membranas mais frágeis e influenciando as propriedades finais das membranas.

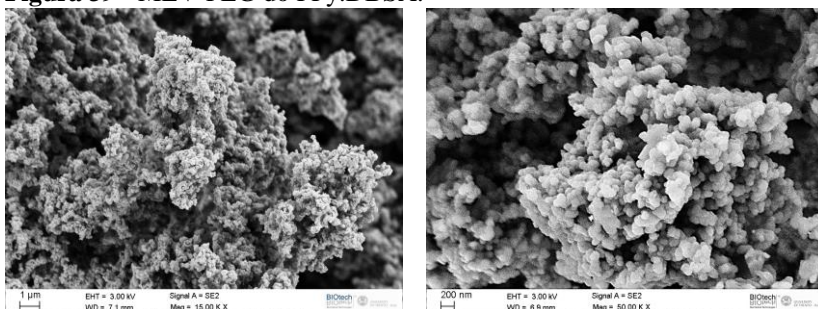
Os ensaios de tração revelaram um efeito de reforço das membranas de PVDF/PPy com a adição de PPy, provavelmente devido a boa adesão entre os componentes da mistura, que favorece a transferência de tensão das fibras de PVDF para as partículas do polímero condutor. A adesão na região da interface fibra/PPy foi confirmada a partir das análises de FTIR e XPS que indicaram a interação secundária entre os grupos N–H do PPy com os grupos C–F presentes no PVDF.

As membranas de PVDF/PPy apresentaram variação na resistividade elétrica de até uma ordem de grandeza com a aplicação de tensão de compressão. A variação da resistividade elétrica foi dependente da quantidade de PPy incorporado nas fibras de PVDF. Adicionalmente, verificou-se que todas as membranas apresentaram maior variação na resistividade elétrica no primeiro ciclo de compressão devido à acomodação da amostra entre os eletrodos ou deformação plástica da membrana. A membrana de PVDF/PPy [0,05] apresentou maior variação de resistividade elétrica do 2º até o 25º ciclo de compressão e descompressão, no entanto, a membrana de PVDF/PPy [0,1] apresentou maior reprodutibilidade da resposta.

4.3 MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVDF/PPy.DBSA

Membranas de PVDF/PPy.DBSA foram preparadas a partir da eletrofiação de uma solução de PVDF contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA disperso na solução. O PPy sintetizado na presença do DBSA, utilizado para a preparação das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA, apresenta densidade de $1,64 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ e exibe uma morfologia constituída de aglomerados contendo partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 50 nm, conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 39.

Figura 39 - MEV-FEG do PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 9 apresenta os valores da condutividade iônica, viscosidade aparente da solução e tensão aplicada no processo de eletrofiação para a produção das membranas eletrofiadas. Pode-se verificar que as propriedades da solução dependem da quantidade de PPy.DBSA adicionada na solução de PVDF, isto é, a condutividade e viscosidade aparente aumentam com a adição do polímero condutor. A alteração dessas propriedades exerce influência significativa na formação do jato da solução polimérica durante a eletrofiação. Desta forma, soluções contendo maiores concentrações de PPy.DBSA necessitam de maiores tensões para formar jatos estáveis e uniformes. Nesses casos, a aplicação de maior tensão é necessária para que as forças coulombianas superem as forças viscoelásticas na superfície da gota, resultando na formação de um jato uniforme. Nota-se também, a partir da Figura 40, que para todas as soluções a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento é modificada de acordo com a quantidade de PPy.DBSA na solução.

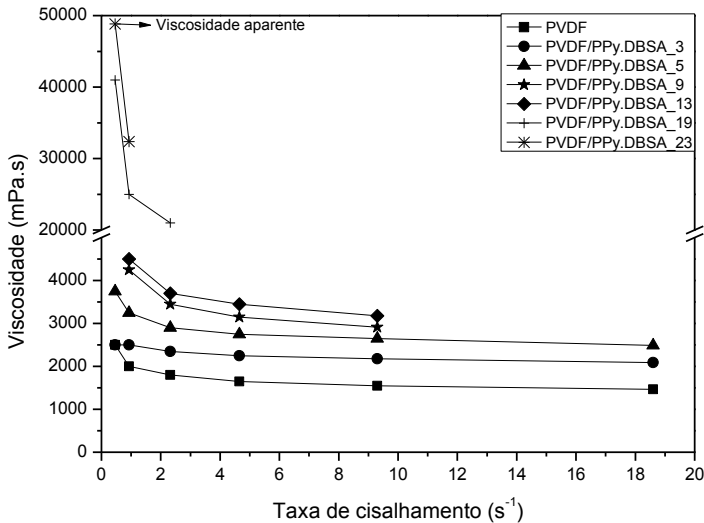
Tabela 9 - Condutividade iônica, viscosidade aparente das soluções de PVDF contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e tensão aplicada durante a eletrofiação.

Solução	Condutividade iônica (μS)	Viscosidade aparente (m.Pa.s)*	Tensão aplicada (kV)
PVDF	1,0 ± 2,1	2476,0	15,0
PVDF/PPy.DBSA_3	44,7 ± 0,2	2485,0	15,0
PVDF/PPy.DBSA_5	68,2 ± 2,3	3750,0	15,0
PVDF/PPy.DBSA_9	129,8 ± 2,5	6250,0	16,0
PVDF/PPy.DBSA_13	134,5 ± 0,6	6520,0	17,5
PVDF/PPy.DBSA_19	185,9 ± 2,1	41000,0	20,0
PVDF/PPy.DBSA_23	240,1 ± 3,9	48830,0	23,0

*A uma taxa de cisalhamento 0,46 s⁻¹.

Fonte: Desenvolvido pela Autora

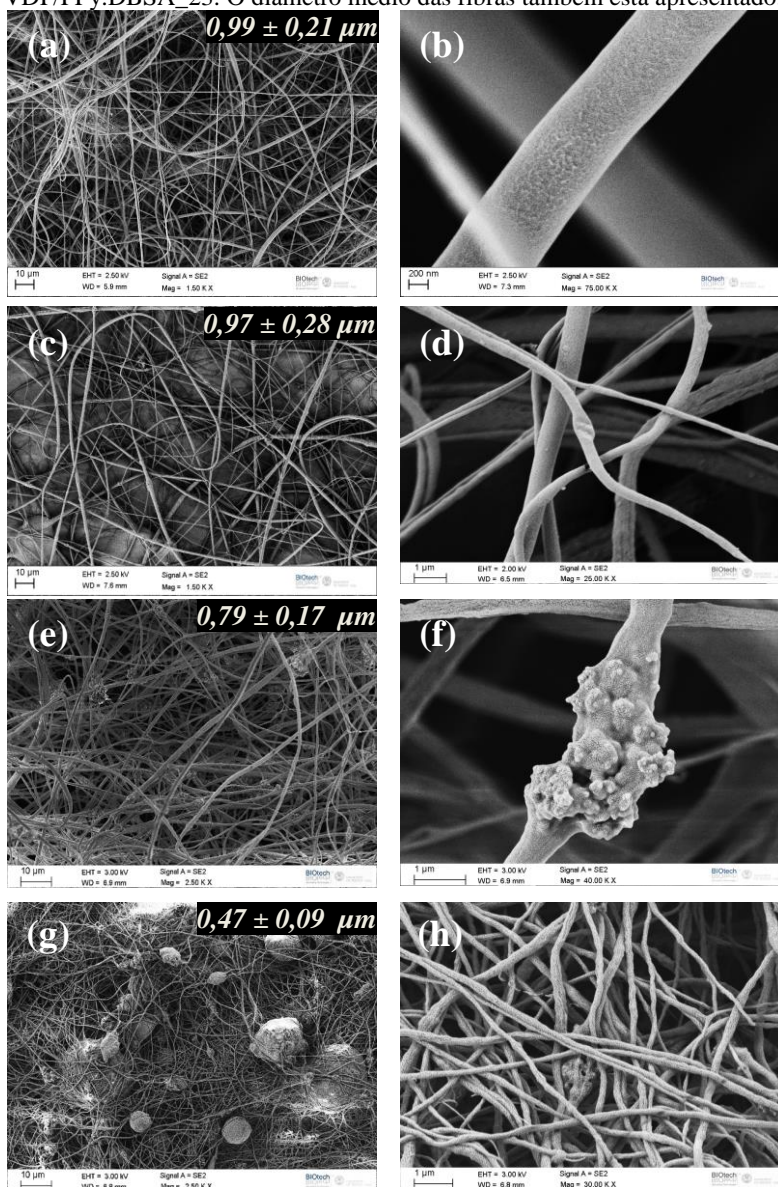
Figura 40 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções de PVDF em DMF/acetona contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

As micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA podem ser observadas na Figura 41.

Figura 41 - Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas: (a, b) PVDF puro (c, d) PVDF/PPy.DBSA_3, (e, f) PVDF/PPy.DBSA_13 e (g, h) PVDF/PPy.DBSA_23. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.

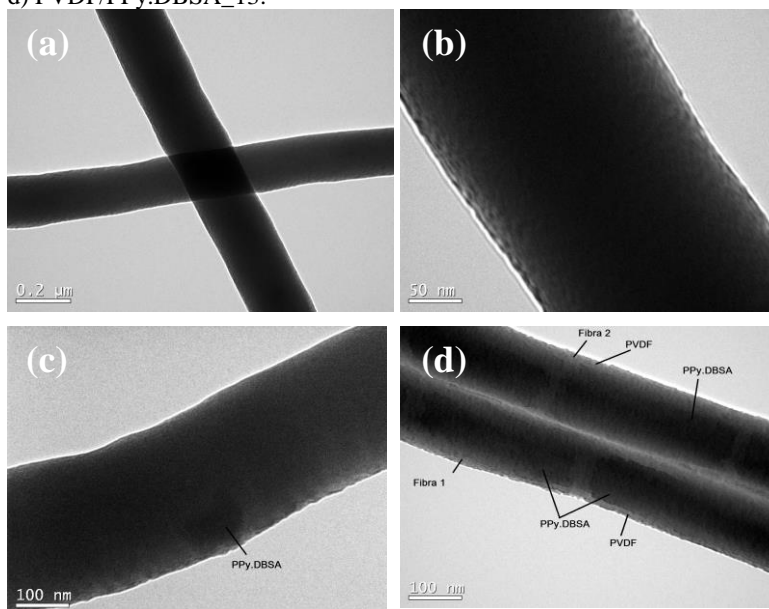


Fonte: Desenvolvido pela Autora

Nota-se uma mudança na morfologia das fibras com a incorporação de PPy.DBSA, que tornam-se mais desuniformes, provavelmente devido a presença de uma quantidade significativa de aglomerados ao longo das fibras. As membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA contendo 3%*m* de PPy.DBSA são constituídas por uma rede tridimensional de fibras aleatoriamente distribuídas. Por outro lado, a membrana contendo 13 %*m* de PPy.DBSA apresenta aglomerados do polímero condutor encapsulados pela matriz de PVDF ao longo das fibras (Figura 41 (e e f)), enquanto que a membrana contendo 23 %*m* de PPy.DBSA possui aglomerados fora das fibras (Figura 41 (g e h)). A influência dessa microestrutura característica de cada membrana nas propriedades eletromecânicas será posteriormente discutida. A morfologia das fibras contendo frações mássicas de 5, 9 e 19 %*m* de PPy.DBSA estão apresentadas no APÊNDICE B.

As micrografias de TEM apresentadas na Figura 42 corroboram com a hipótese, anteriormente discutida de que as fibras eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA_13 são formadas por partículas de PPy.DBSA encapsuladas pela matriz do polímero isolante.

Figura 42 - Micrografias de TEM das fibras eletrofiadas: (a, b) PVDF puro e (c, d) PVDF/PPy.DBSA_13.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 10 apresenta os valores de resistividade elétrica, área de superfície e diâmetro das fibras eletrofiadas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA. O diâmetro médio das fibras nas membranas eletrofiadas diminui com o aumento da quantidade de PPy.DBSA. Este comportamento está relacionado à maior tensão aplicada no processo de eletrofição e à maior condutividade das soluções contendo PPy.DBSA do que a solução de PVDF puro. Segundo BHARDWAJ e KUNDU (2010) o aumento da tensão aplicada induz um aumento no estiramento da solução, resultando na diminuição do diâmetro das fibras. Por sua vez, a condutividade da solução contribui para a redução do diâmetro das fibras devido ao aumento da instabilidade e caminho do jato da solução, resultando na formação de fibras mais finas.

É interessante notar que a área de superfície das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA aumentou significativamente com o aumento da concentração de PPy.DBSA, devido a redução do diâmetro das fibras.

O PPy.DBSA apresenta resistividade elétrica de $0,13 \pm 0,11 \Omega \cdot \text{cm}$ enquanto que as membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA comportam-se como materiais isolantes, conforme valores apresentados na Tabela 10. Isso indica que o limiar de percolação não foi atingido, mesmo quando 23 %m de PPy.DBSA foi introduzido na matriz de PVDF. Esse comportamento pode estar associado à microestrutura das membranas, que são formadas por fibras constituídas por uma matriz de PVDF e uma fase dispersa de PPy. Além disso, estas fibras estão aleatoriamente distribuídas e apresentam pouco contato entre si, dificultando a formação de caminhos condutores. É importante destacar que não foi possível obter membranas com concentrações maiores do que 23 %m de PPy.DBSA devido a alta viscosidade da solução (superior a 50.000 mPa.s).

Tabela 10 - Área de superfície específica, diâmetro das fibras e resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA.

Amostra	Área de Superfície específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro das fibras (μm)	Resistividade Elétrica $\times 10^{14} (\Omega \cdot \text{cm})$
PVDF	$7,59 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,21$	$27,00 \pm 1,20$
PVDF/PPy.DBSA_3	$6,65 \pm 0,08$	$0,97 \pm 0,28$	$24,10 \pm 3,40$
PVDF/PPy.DBSA_13	$15,88 \pm 0,39$	$0,79 \pm 0,17$	$1,39 \pm 1,31$
PVDF/PPy.DBSA_23	$22,16 \pm 0,33$	$0,47 \pm 0,09$	$1,60 \pm 1,27$

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e a quantidade de PPy.DBSA presente nas membranas de PVDF/PPy.DBSA, calculada de acordo com a Equação 5, estão apresentados na Tabela 11. A quantidade de PPy.DBSA presente nas membranas eletrofiadas aumenta significativamente com o aumento da fração mássica desse componente na solução inicial. Nota-se que a quantidade de PPy.DBSA nas membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA, determinada pela análise de CHN é similar à quantidade de PPy.DBSA incorporada na solução inicial.

Tabela 11 - Análise elementar de CHN do PVDF, PPy.DBSA e PVDF/PPy.DBSA e quantidade de polipirrol presente nas membranas eletrofiadas.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Teor de PPy.DBSA nas membranas (%m)	Conteúdo de PPy.DBSA na solução (%m)
PVDF	37,69 ± 0,10	3,29 ± 0,03	0,00	0,00	0,00
PPy.DBSA	63,29 ± 0,31	6,47 ± 0,11	9,33 ± 0,11	100,00	0,00
PVDF/PPy.DBSA_3	38,75 ± 0,25	3,64 ± 0,09	0,48 ± 0,03	5,11 ± 0,07	3,00
PVDF/PPy.DBSA_13	40,68 ± 0,28	3,71 ± 0,15	1,27 ± 0,10	13,61 ± 0,22	13,00
PVDF/PPy.DBSA_23	43,11 ± 0,23	4,01 ± 0,17	2,51 ± 0,14	26,90 ± 0,44	23,00

* Calculado pela diferença entre a quantidade de N presente no PPy.DBSA puro e na membrana de PVDF/PPy.DBSA.

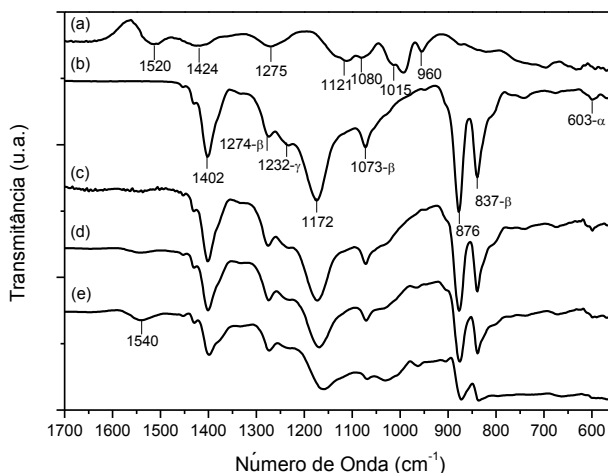
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os espectros de FTIR do PPy.DBSA e das membranas eletrofiadas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA estão apresentados na Figura 43. Conforme descrito anteriormente, o PVDF apresenta bandas características das fases cristalinas (β , α e γ) e da fase amorfa. O espectro do PPy.DBSA exibe bandas de absorção em 1520 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento vibracional dos grupos C–C e C–N do anel de pirrol, respectivamente (BLINOVA *et al.*, 2007; MÜLLER *et al.*, 2011b; MERLINI *et al.*, 2012). A banda em 1275 cm^{-1} é atribuída a deformações no plano das ligações C–H ou C–N, enquanto que as bandas em 1121 e 1015 cm^{-1} são atribuídas ao modo de flexão dos grupos C–H (OMASTOVA *et al.*, 2003). A banda de absorção em 1080 cm^{-1} corresponde as deformações no plano do grupo N^+H_2 que é formado no PPy dopado (BLINOVA *et al.*, 2007). As deformações vibracionais C–H fora do plano estão relacionadas com a banda em 960 cm^{-1} (MERLINI *et al.*, 2012).

Os espectros das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA apresentam bandas de absorção similares ao PVDF puro, porém a

membrana contendo 23 %m de PPy.DBSA apresenta uma banda em 1540 cm^{-1} referente ao PPy.DBSA. Esse comportamento pode ser relacionado à presença de aglomerados de PPy.DBSA fora das fibras, conforme observado nas micrografias de MEV.

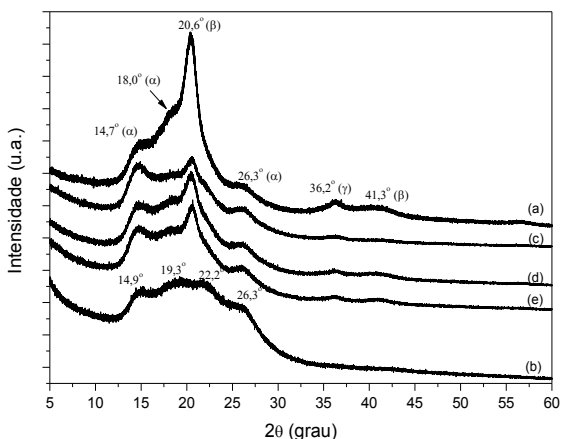
Figura 43 - Espectros de FTIR do (a) PPy.DBSA e membranas eletrofiadas de (b) PVDF, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Na Figura 44 estão apresentados os difratogramas de Raios-X para o PPy.DBSA e membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA. Conforme discutido na seção anterior, o difratograma de Raios-X da membrana eletrofiada de PVDF apresenta picos em $2\theta = 14,7^\circ$, $18,0^\circ$, e $26,3^\circ$ correspondentes aos planos da fase cristalina α do PVDF. O pico de difração observado em $2\theta = 20,6^\circ$ e $41,3^\circ$ corresponde aos planos da fase β e aquele em $2\theta = 36,2^\circ$ é atribuído a fase γ . O difratograma do PPy.DBSA apresenta um halo amorfo e picos fracos em $2\theta = 14,9^\circ$, $19,3^\circ$, $22,2^\circ$ e $26,1^\circ$ relacionados à fase cristalina. Difratogramas das membranas de PVDF/PPy.DBSA apresentam picos de difração similares ao PVDF puro e não são observadas diferenças significativas quando comparado ao difratograma do PVDF puro.

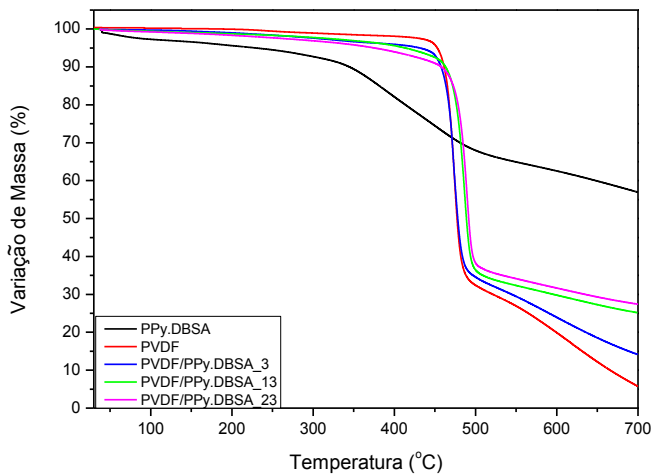
Figura 44 - Difratogramas de DRX do (a) PVDF, (b) PPy.DBSA, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.



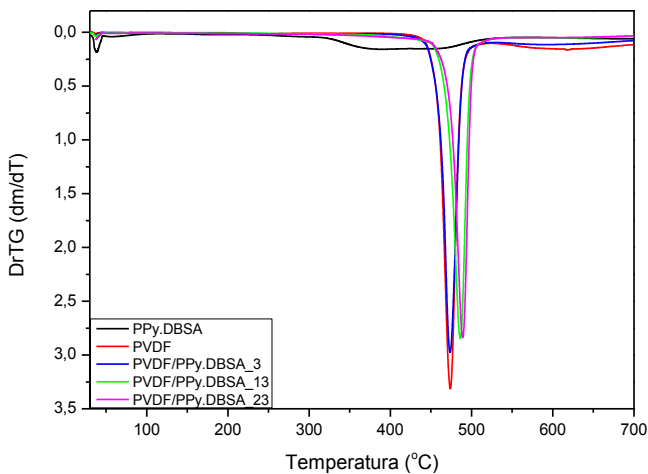
Fonte: Desenvolvido pela Autora

As curvas termogravimétricas (TG) e da derivada primeira da variação de massa (DrTG) do PPy.DBSA e membranas eletrofiadas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 45. O PPy.DBSA apresenta uma variação de massa, iniciando em 320 °C, que corresponde a degradação da cadeia polimérica. O PVDF também apresenta um único estágio de variação de massa em 473 °C (ponto máximo da DrTG) que é atribuída a decomposição da cadeia polimérica, com um resíduo de 6 % a 700 °C (ZHONG *et al.*, 2012). As membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA contendo várias frações de PPy.DBSA apresentam um único estágio de perda de massa atribuída a degradação térmica de ambos os componentes. No entanto, com o aumento da concentração de PPy.DBSA, as membranas de PVDF/PPy.DBSA iniciam a degradação em temperaturas inferiores ao PVDF puro, porém a temperatura máxima de degradação foi deslocada para maiores valores. O aumento da temperatura máxima de degradação pode ser atribuído a interações específicas entre grupos do PPy.DBSA e do PVDF. No entanto, o resíduo obtido para as membranas de PVDF/PPy.DBSA foi maior do que aquele obtido para o PVDF puro devido a presença das partículas de PPy.DBSA, sendo que membranas contendo 3, 13 e 23 %m de PPy.DBSA apresentaram resíduo de 14, 25 e 27 %.

Figura 45 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy.DBSA e das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA com diferentes concentrações de PPy.DBSA.



(a)



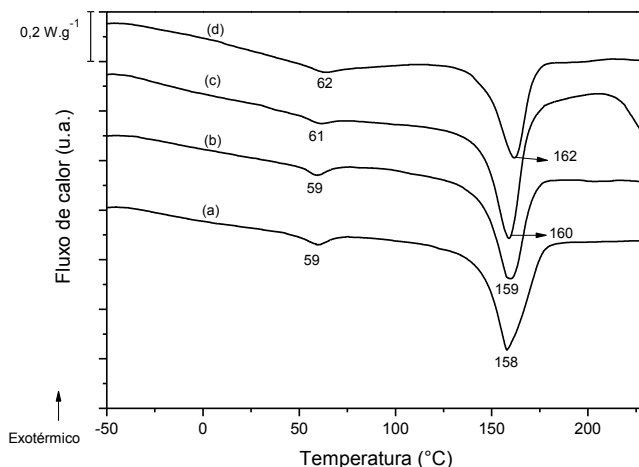
(b)

Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os termogramas de DSC das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações de PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 46. Uma transição endotérmica em 59 °C pode ser observado no termograma do PVDF puro. Essa transição já foi reportada previamente na literatura para o PVDF e tem sido atribuída à diferentes origens: transição vítrea superior (LEONARD *et al.*, 1984), temperatura de fusão inferior (NEIDHÖFER *et al.*, 2004), reorganização conformacional dos cristais da fase α (LOUFAKIS e WUNDERLICH, 1987), mobilidade molecular correspondente à relaxação α_c na interface das fases cristalina/amorfa (TEYSSÉDRE, BERNES e LACABANNE, 1993) e fusão dos domínios cristalinos (NABATA, 1990). Para as membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA obtidas com diferentes frações de PPy.DBSA essa transição endotérmica da fase α foi deslocada para maiores temperaturas, indicando que a presença do PPy.DBSA modifica a conformação das moléculas PVDF.

A transição endotérmica em 158 °C é atribuída à fusão da estrutura cristalina do PVDF. Para as membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA essa transição foi deslocada para temperaturas superiores, sendo observada em 159, 160 e 162 °C para membranas contendo 3, 13 e 23 %m de PPy.DBSA, respectivamente.

Figura 46 - Curvas de DSC das membranas eletrofiadas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 12 apresenta os valores de temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalinidade (X_c) das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA. A cristalinidade do PVDF é similar àquela apresentada pelas membranas de PVDF/PPy.DBSA, indicando que a adição do PPy.DBSA não afeta significativamente a cristalização.

Tabela 12 – Resultados de DSC das membranas eletrofiadas de PVDF puro e PVDF/PPy.DBSA.

Amostra	Temperatura de fusão T_f (°C)	Entalpia de fusão ΔH_f (J.g ⁻¹)	Cristalinidade X_c (%)
PVDF	158	59,1	56
PVDF/PPy.DBSA_3	159	48,8	49
PVDF/PPy.DBSA_13	160	61,7	59
PVDF/PPy.DBSA_23	162	42,4	55

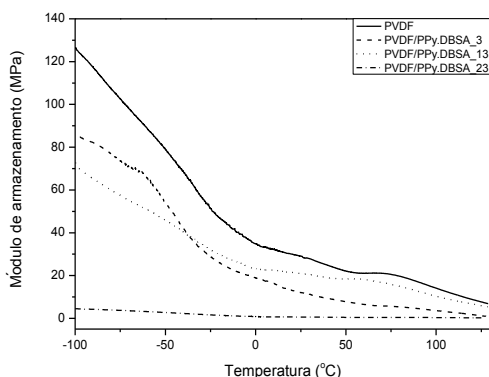
Fonte: Desenvolvido pela Autora

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para as membranas eletrofiadas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 47 (a). Ao longo de todo o intervalo de temperatura, os valores de E' do PVDF são maiores do que aqueles encontrados para membranas de PVDF/PPy.DBSA. Além disso, pode-se verificar que o módulo de armazenamento das membranas de PVDF/PPy.DBSA diminui significativamente com o aumento da fração mássica de PPy.DBSA. Esse efeito pode ser atribuído a presença do PPy e a formação de aglomerados nas fibras eletrofiadas, que induz a formação de defeitos, reduzindo o módulo de armazenamento.

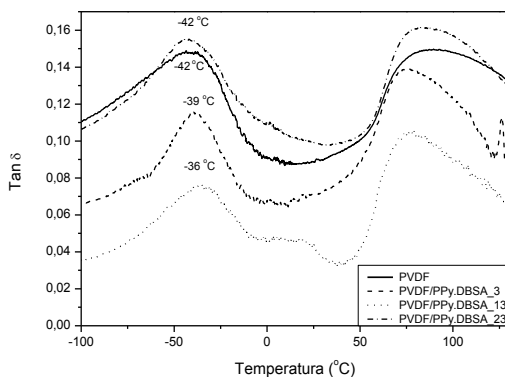
As curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura das membranas eletrofiadas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 47 (b). As temperaturas de transição em aproximadamente -42 °C e 86 °C, correspondem a transição vítrea e processos de relaxação associados à movimentação molecular da fração cristalina, respectivamente, e são afetadas pela presença do PPy.DBSA, com exceção para a membrana contendo 23 %m de PPy.DBSA (MANO *et al.*, 2004; SENCADAS, LANCEROS-MÉNDEZ e MANO, 2004). O deslocamento da T_g para maiores temperaturas pode ser explicado pela redução da mobilidade das cadeias de PVDF devido a presença do PPy.DBSA. A intensidade do pico correspondente à temperatura de transição vítrea reduz significativamente com o aumento de polímero condutor na membrana. No entanto, a intensidade da $\tan \delta$ do compósito

PVDF/PPy.DBSA contendo 23 %m de PPy.DBSA é praticamente similar àquela apresentada pelo PVDF puro. Esse resultado pode estar relacionado à presença de grande quantidade de partículas e aglomerados de PPy.DBSA localizados fora das fibras.

Figura 47 - Curvas de DMA apresentando (a) módulo de armazenamento e (b) tangente de perda em função da temperatura para as membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA.



(a)



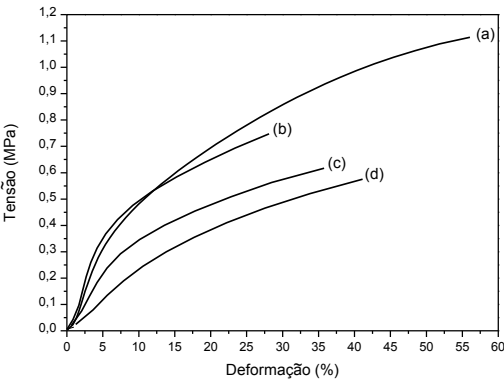
(b)

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 48 apresenta as curvas representativas de tensão versus deformação das membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA.

Os valores de tensão na ruptura, módulo elástico e deformação para as membranas eletrofiadas de PVDF e PVDF/PPy.DBSA estão apresentados na Tabela 13. As membranas de PVDF apresentam tensão na ruptura de $1,1 \pm 0,3$ MPa, deformação de $56,1 \pm 0,7$ % e módulo elástico de $6,3 \pm 0,7$ MPa. No entanto, com a adição do PPy.DBSA as membranas de PVDF/PPy.DBSA apresentam tensão na ruptura, módulo elástico e deformação menores do que o PVDF puro. A redução nas propriedades mecânicas, que também foi observada na análise de DMA, pode ser relacionada à presença das partículas de PPy.DBSA que induz a formação de defeitos ao longo das fibras.

Figura 48 - Curvas representativas de tensão *versus* deformação das membranas eletrofiadas: (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 13 - Propriedades de tração das membranas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.

Amostra	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
PVDF	$1,1 \pm 0,3$	$56,1 \pm 0,7$	$6,3 \pm 0,7$
PVDF/PPy.DBSA_3	$0,7 \pm 0,1$	$27,9 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,6$
PVDF/PPy.DBSA_13	$0,6 \pm 0,2$	$35,6 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$
PVDF/PPy.DBSA_23	$0,5 \pm 0,2$	$41,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 49 apresenta as curvas de variação da resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA quando

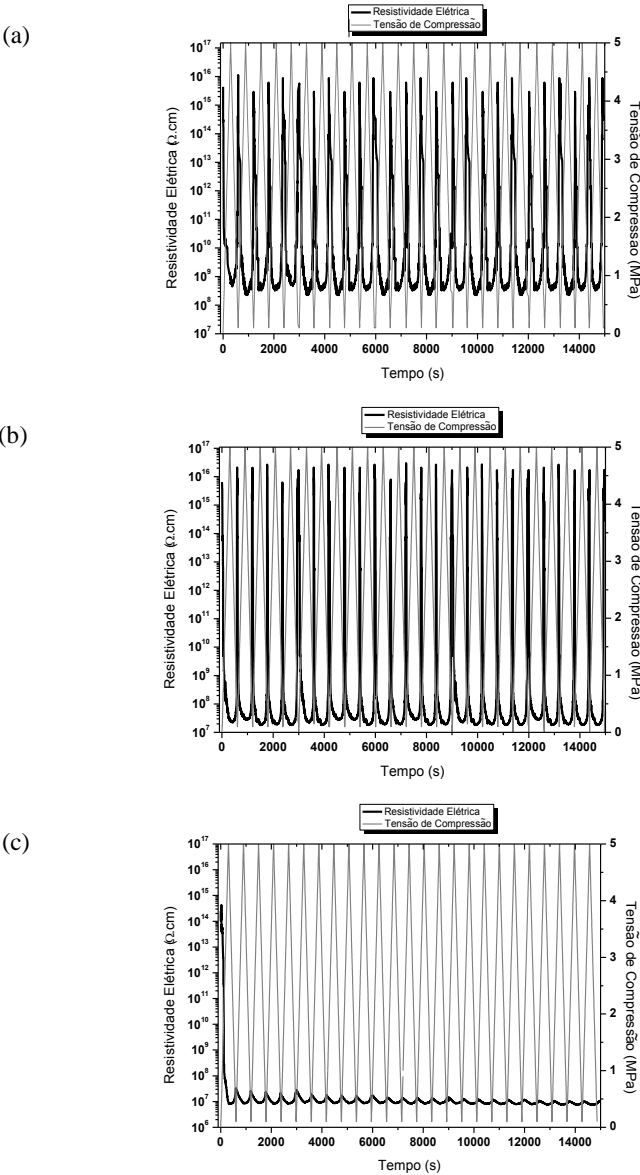
submetidas a 25 ciclos consecutivos de compressão até 5 MPa e descompressão. Como esperado, a membrana de PVDF puro não apresentou variação significativa na resistividade elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão (APÊNDICE C). Por outro lado, a tensão de compressão tem um efeito significativo na resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA, devido a presença das partículas de PPy.DBSA. Quando o sistema é submetido à tensão de compressão (ciclo de compressão), a resistividade elétrica varia diversas ordens de grandeza com o aumento da tensão de compressão. No entanto, é interessante notar que a resistividade elétrica da membrana tende a retornar ao seu valor inicial quando a tensão de compressão é retirada. A menor tensão de compressão que as membranas de PVDF/PPy.DBSA apresentam variação na resistividade elétrica é 0,05 MPa, verificando-se uma redução na resistividade elétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza.

As membranas de PVDF/PPy.DBSA contendo 3 e 13 %m de PPy.DBSA exibem uma ampla variação na resistividade elétrica (variando de 10^{16} até $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e 10^{16} até $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente) com resposta reprodutível após 25 ciclos. Esse comportamento indica que ocorre uma reorganização reversível das fibras na membrana eletrofiada (APÊNDICE D).

No entanto, a membrana contendo 23 %m de PPy apresenta um comportamento diferente daquele apresentado para as membranas com 3 e 13 %m de PPy.DBSA. Essa diferença pode ser atribuída a grande quantidade de aglomerados de PPy.DBSA entre as fibras eletrofiadas, conforme observado nas micrografias de MEV-FEG. Após o primeiro ciclo, os aglomerados são quebrados e reorganizam-se, formando novos caminhos condutores, contribuindo para a redução da resistividade elétrica e deformação plástica do material. Quando a compressão é removida a membrana não retorna à sua posição inicial. Esse efeito é mais pronunciado quando o número de ciclos de compressão e descompressão aumenta, verificando-se uma redução na magnitude da variação da resistividade elétrica.

As curvas de variação da resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA quando submetidas a 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão estão apresentados no APÊNDICE C. Testes eletromecânicos foram realizados nas amostras contendo 13 e 23 %m de PPy.DBSA utilizando-se tensão de compressão máxima de 2,5 MPa (APÊNDICE E) e verificou-se que a magnitude da resposta foi similar àquela obtida com 5 MPa.

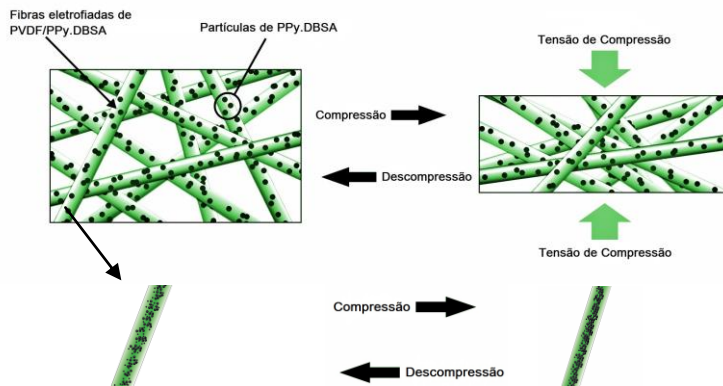
Figura 49 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas eletrofiadas: (a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 50, as membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA podem ser representadas por uma rede tridimensional de fibras aleatoriamente distribuídas, com partículas de PPy localizadas dentro das fibras de PVDF, para membranas contendo até 13 %m de PPy.DBSA. Em um estado não deformado, isto é, na ausência da aplicação de uma tensão de compressão, o número de contatos entre as fibras é restrito e, portanto, a membrana possui resistividade elétrica próxima a do PVDF puro. Com a aplicação de uma tensão de compressão, o volume não ocupado pelas fibras condutoras é menor, permitindo que as fibras toquem-se umas nas outras. Além disso, a distância entre os domínios do polipirrol, que estão dentro das fibras de PVDF também é reduzida. Estes fenômenos ocorrem concomitantemente, e são responsáveis pela diminuição da resistividade elétrica da membrana devido à formação de novos caminhos condutores.

Figura 50 - Esquema ilustrativo da formação de caminhos condutores nas membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA sem compressão e após a aplicação de uma tensão compressão externa.

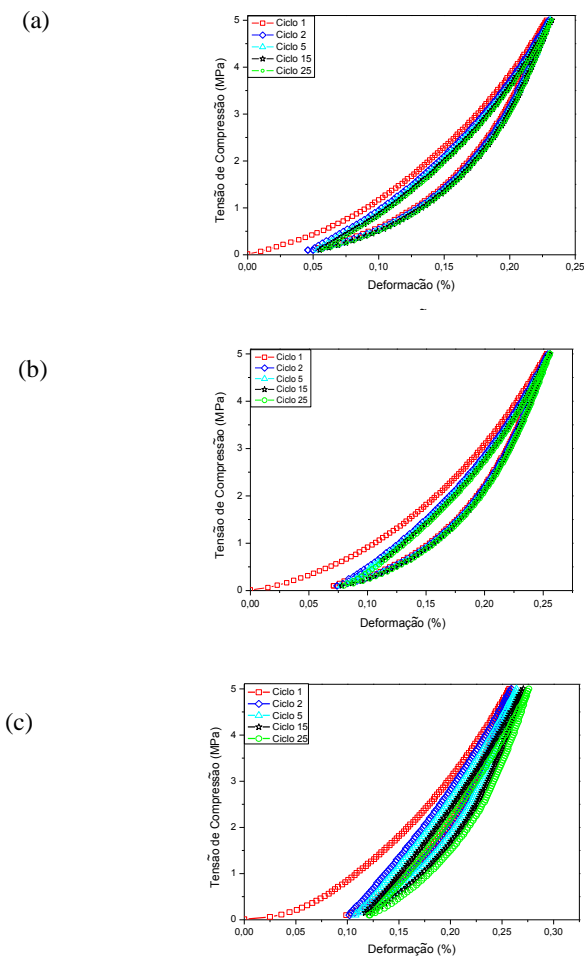


Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 51 apresenta as curvas de tensão de compressão em função da deformação das membranas eletrofiadas a partir de soluções contendo diferentes frações de PPy.DBSA. Para todas as membranas, uma irreversibilidade residual pode ser observada no primeiro ciclo de compressão, provavelmente relacionado à acomodação da amostra entre os eletrodos. No entanto, do 2º até o 25º ciclo nenhuma variação nas curvas de histerese é observada para as membranas com 3 e 13 %m de PPy.DBSA. No entanto, a membrana contendo 23 %m de PPy.DBSA

apresenta uma deformação irreversível. Essa irreversibilidade e histerese podem ser explicadas em termos de destruição da rede condutora e/ou deformação plástica da matriz, devido a presença de aglomerados na parte externa das fibras eletrofiadas.

Figura 51 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão para as membranas eletrofiadas: (a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.3.1. Considerações finais

Membranas eletrofiadas com elevada sensibilidade à compressão foram obtidas a partir da eletrofiação de uma solução contendo PVDF e partículas dispersas de PPy.DBSA. A adição do PPy.DBSA alterou significativamente a viscosidade e a condutividade iônica da solução e, consequentemente, a morfologia, propriedades mecânicas e eletromecânicas das membranas eletrofiadas. Soluções contendo até 13 %m de PPy.DBSA resultaram em membranas eletrofiadas formadas por fibras uniformes, onde as partículas de PPy estão encapsuladas na matriz de PVDF. Com o aumento fração mássica de PPy.DBSA, ocorreu um aumento da área de superfície das membranas devido à redução do diâmetro das fibras ocasionado pela maior tensão aplicada à solução durante a eletrofiação. Além disso, notou-se uma diminuição das propriedades mecânicas, indicando que o polímero condutor induz a formação de defeitos ao longo das fibras.

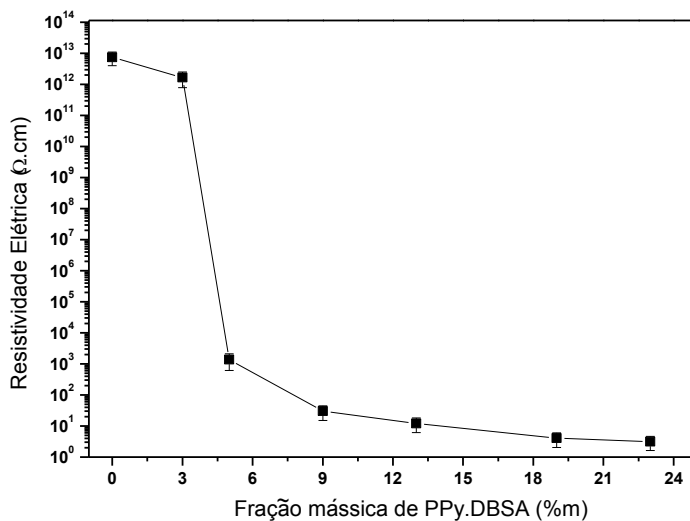
No estado não deformado, todas as membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA comportaram-se como materiais isolantes com resistividade elétrica similar a matriz de PVDF. No entanto, com a aplicação de uma tensão de compressão e descompressão, as membranas apresentaram variação significativa de diversas ordens de grandezas na resistividade elétrica, o que não foi observada para o PVDF puro. Entre as composições estudadas, as membranas preparadas com 13%*m* de PPy.DBSA apresentaram maior sensibilidade a compressão, com uma variação na resistividade elétrica de 9 ordens de grandeza (10^{16} até 10^7 Ω .cm). A variação da resistividade elétrica é maior do que os valores reportados na literatura científica para sistemas poliméricos baseados em polímeros condutores. Essa variação na resistividade elétrica pode ser atribuída à morfologia das membranas eletrofiadas. Foi observado que a resposta elétrica é reprodutível depois de repetidos ciclos de compressão e descompressão.

Considerando a notável variação na resistividade elétrica e a reprodutibilidade dos sistemas depois de repetidos ciclos de compressão/descompressão, membranas contendo até 13 %*m* de PPy.DBSA são materiais promissores para aplicação em sensores de compressão.

4.4 MEMBRANAS DENSAS DE PVDF/PPy.DBSA

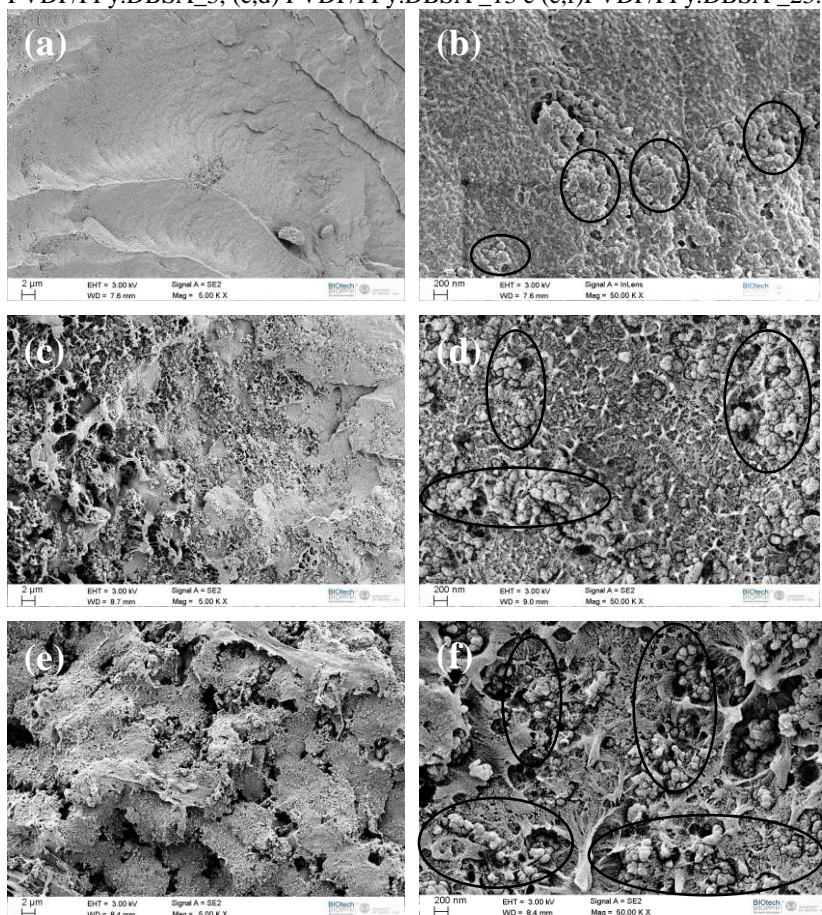
A Figura 52 apresenta a resistividade elétrica em função da fração mássica de PPy.DBSA na mistura de PVDF/PPy.DBSA. A resistividade elétrica das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA diminui significativamente com o aumento a fração mássica de PPy.DBSA. Abaixo do limiar de percolação (isto é, a 3 %m de PPy.DBSA), a resistividade elétrica das membranas é próxima à do PVDF puro ($7,59 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), uma vez que as partículas de PPy.DBSA estão dispersas e distribuídas na matriz isolante, conforme observado na micrografia mostrada na Figura 53 (a e b). Com o aumento da fração mássica de PPy.DBSA, a resistividade elétrica diminui bruscamente em aproximadamente 10 ordens de grandeza, alcançando valor próximo ao do PPy.DBSA. Esse comportamento indica a formação de uma rede interconectada de PPy.DBSA na matriz de PVDF, conforme pode-se observar nas micrografias da Figura 53 (c - f).

Figura 52 - Efeito da fração mássica de PPy.DBSA na resistividade elétrica das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 53 - Micrografias de MEV-FEG das membranas densas: (a,b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c,d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e,f)PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os dados experimentais de resistividade elétrica em função da fração mássica de PPy.DBSA na mistura, apresentados na Figura 52, foram utilizados para estimar o limiar de percolação e o expoente crítico do sistema. O limiar de percolação de uma mistura pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria de percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade elétrica (σ) da mistura é relacionada com a fração mássica do polímero condutor (f) de acordo com a Equação 10.

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad (10)$$

em que f a fração mássica do aditivo condutor na mistura, c é uma constante, f_p a fração mássica do polímero condutor no limiar de percolação, t é um expoente crítico.

A partir da curva do $\log \sigma$ versus $\log(f - f_p)$ pode-se determinar experimentalmente a concentração do aditivo condutor (f_p), correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) que representa o número de contatos entre as partículas de PPy.DBSA. Os valores de limiar de percolação e o expoente crítico foram de 4 %m e 2,1, respectivamente. O limiar de percolação obtido nesse estudo foi similar aos valores reportados para misturas de PVDF contendo partículas de PANI.DBSA (RADHAKRISHNAN e KAR, 2002), porém é muito menor do que os valores observados para misturas de poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-etileno) (SEBS) e PANI.DBSA (BARRA *et al.*, 2008) e SEBS/PPy.DBSA (BARRA *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2011a). O comportamento observado para as misturas de PVDF/PPy.DBSA pode estar relacionado à compatibilidade entre os componentes, PVDF e PPy.DBSA, que induzem a formação de uma rede condutora na matriz de PVDF a baixas frações mássica de aditivo condutor.

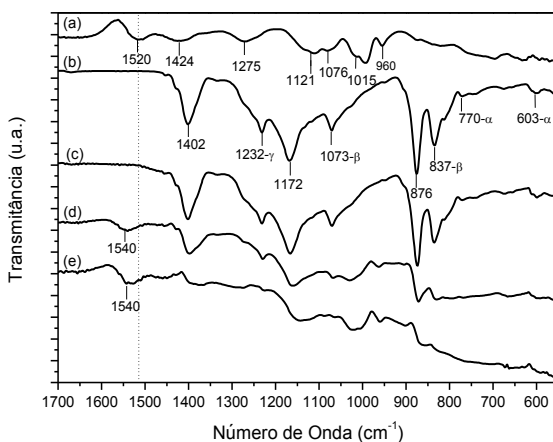
Os espectros de FTIR do PPy.DBSA, membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA preparadas por misturas em solvente comum estão apresentados na Figura 54. O espectro do PPy.DBSA apresenta bandas de absorção em 1520 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} relacionadas ao estiramento vibracional dos grupos C–C e C–N do anel de pirrol, respectivamente (BLINOVA *et al.*, 2007; MÜLLER *et al.*, 2011b; MERLINI *et al.*, 2012). A banda em 1275 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações no plano das ligações C–H ou C–N, enquanto que as bandas em 1121 e 1015 cm^{-1} são atribuídas ao modo de flexão dos grupos C–H (OMASTOVA *et al.*, 2003). A banda de absorção em 1076 cm^{-1} corresponde as deformações no plano do grupo N^+H_2 que é formado no PPy dopado (BLINOVA *et al.*, 2007). A banda é 965 cm^{-1} está relacionada a deformação fora do plano dos grupos C–H presente no anel do pirrol (MERLINI *et al.*, 2012).

O espectro do PVDF apresenta bandas de absorção em 1402 e 876 cm^{-1} (bandas para fase amorfa) atribuídas ao estiramento vibracional C–F e a banda em 1172 cm^{-1} está relacionada as ligações C–C (KIM *et al.*, 2011). As bandas em 837 e 1073 cm^{-1} são associadas com a fase β (GREGORIO e BORGES, 2008; YU e CEBE, 2009; KIM

et al., 2011). As bandas em 603 e 770 cm^{-1} são características da fase α e aquela em 1232 cm^{-1} da fase γ (GREGORIO e BORGES, 2008; YU e CEBE, 2009; WU *et al.*, 2011). A presença da fase β nas membranas densas de PVDF obtido por solução está relacionada à temperatura utilizada para a evaporação do solvente (70 °C). Segundo GREGORIO e CESTARI (1994) a formação da fase β é dependente da temperatura de evaporação do solvente, sendo que temperaturas entre 70 e 80 °C favorecem a formação dessa fase.

A membrana densa contendo 3 %m de PPy.DBSA apresenta bandas similares ao PVDF puro, porém, aumentando-se a fração mássica de PPy.DBSA, as membranas apresentam bandas de absorção de ambos componentes. No entanto, a banda de absorção em 1520 cm^{-1} relacionada à vibração do anel de pirrol presente no PPy.DBSA puro é deslocada para 1540 cm^{-1} (linhas tracejadas) para membranas preparadas com 13 e 23 %m de PPy.DBSA. Esse deslocamento pode estar relacionado a interação entre os grupos C-F do PVDF e N-H do PPy (SAÏDI *et al.*, 2013). Essas interações podem afetar a compatibilidade do polímero, suportando a ideia de que a formação dos caminhos condutores na matriz de PVDF a baixas frações mássicas de PPy.DBSA pode ser atribuída a interação química entre os componentes.

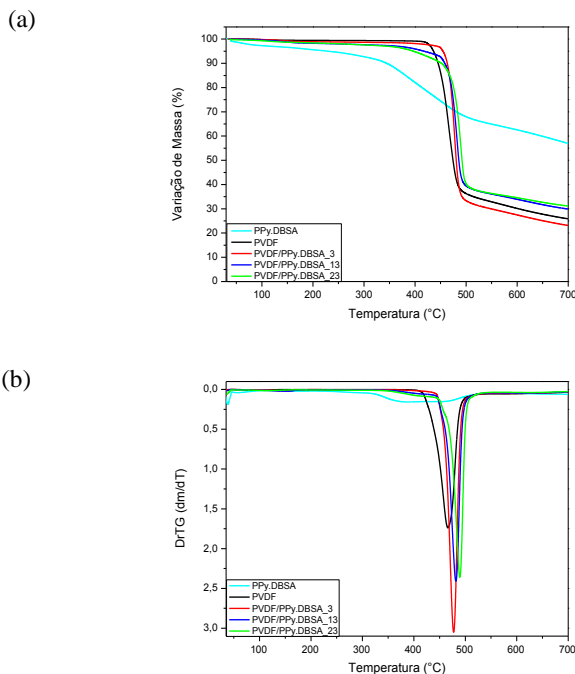
Figura 54 - Espectros de FTIR do (a) PPy.DBSA, (b) PVDF, (c) PVDF/PPy.DBSA_3, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

O efeito da adição do PPy.DBSA na estabilidade térmica das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA foram investigadas utilizando-se análise termogravimétrica, conforme curvas de TG e DrTG apresentadas na Figura 55. O PPy.DBSA apresenta uma variação de massa acima de 320 °C que corresponde a degradação da cadeia polimérica. Para o PVDF puro uma variação de massa é observada a 465 °C que é atribuída à decomposição da cadeia polimérica (ZHONG *et al.*, 2012). As membranas densas preparadas com diferentes frações mássicas de PPy.DBSA começam a degradar a temperaturas inferiores do que o PVDF puro, porém, a temperatura máxima de degradação é deslocada de 465 °C (PVDF puro) para 476 °C, 481 °C e 489 °C para misturas de PVDF/PPy.DBSA contendo 3, 13 e 23 %m de PPy.DBSA, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído a interações entre os grupos do PVDF e PPy.DBSA, conforme observado no FTIR.

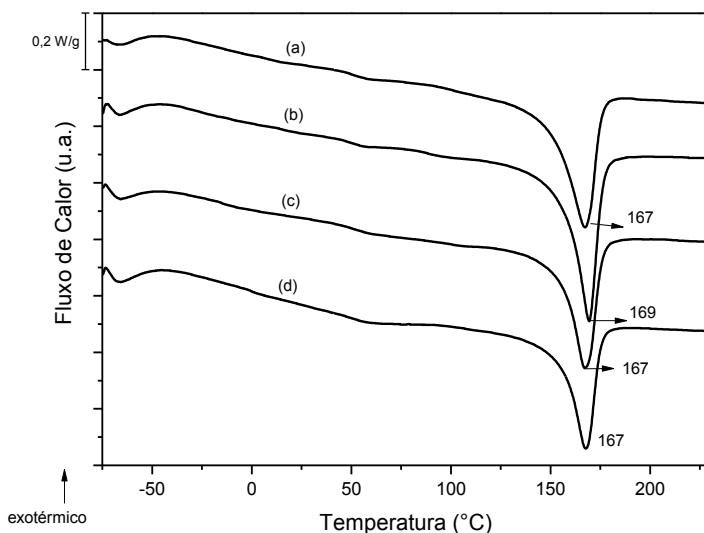
Figura 55 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG do PPy.DBSA e membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA com diferentes frações mássicas de PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 56 apresenta as curvas de DSC do PVDF puro e das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA contendo várias frações mássicas de PPy.DBSA. Para o PVDF puro verifica-se uma transição endotérmica em 167 °C atribuída à fusão da fase cristalina (PRAMODA *et al.*, 2005). A temperatura de fusão para as membranas densas de PVDF/PPy.DBSA é observada em aproximadamente 168 °C, similar à temperatura de fusão para o PVDF puro. A Tabela 14 apresenta a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de fusão (ΔH_f) e a cristalinidade (X_c) das membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA. O PVDF apresenta cristalinidade de 49 %, similar ao valor reportado por GOMES *et al.* (2010). A cristalinidade do PVDF/PPy.DBSA é similar ao PVDF puro evidenciando que a presença de partículas de PPy.DBSA não afeta significativamente a cristalização das cadeias de PVDF.

Figura 56 - Curvas de DSC das membranas densas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 14 – Resultados de DSC das membranas densas de PVDF puro e de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássica de PPy.DBSA.

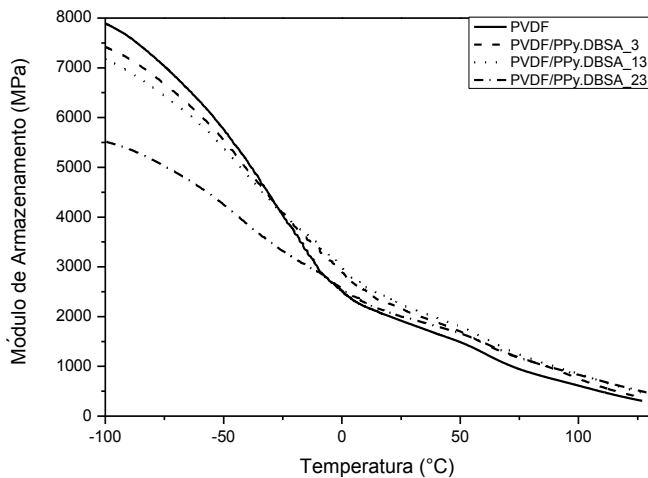
Amostra	Temperatura de fusão	Entalpia de fusão	Cristalinidade
	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PVDF	167	51,7	49
PVDF/PPy.DBSA_3	169	54,3	53
PVDF/PPy.DBSA_13	167	45,2	50
PVDF/PPy.DBSA_23	167	40,6	50

Fonte: Desenvolvido pela Autora

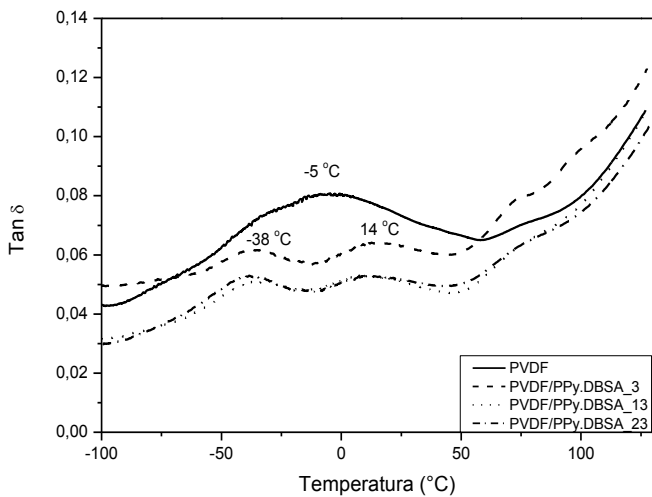
As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PVDF puro e as membranas densas de PVDF/PPy.DBSA estão ilustradas na Figura 57 (a). Em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do PVDF, o módulo de armazenamento das misturas é menor do que aquele encontrado para o PVDF puro. Acima dessa temperatura, as misturas são mais rígidas do que o PVDF puro. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de enrijecimento das partículas PPy.DBSA na fase amorfa do PVDF. (MÜLLER *et al.*, 2011a).

A curva de tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura (Figura 57 (b)) para o PVDF apresenta duas temperaturas de transição em aproximadamente -5 °C e acima de 50 °C, correspondentes a temperatura de transição vítrea e processos de relaxação associados com a movimentação molecular dentro da fração cristalina, respectivamente (MANO *et al.*, 2004; SENCADAS, LANCEROS-MÉNDEZ e MANO, 2004). Por outro lado, para membranas densas de PVDF/PPy.DBSA, três processos de relaxação são detectados. As duas transições em aproximadamente -38 °C e 14 °C são relacionadas aos processos de relaxação correspondentes à temperatura de transição vítrea e processos secundários (γ relaxação), respectivamente (LINARES e ACOSTA, 1997). Acima de 50 °C, também observa-se o processo de relaxação associado com a movimentação molecular dentro da fração cristalina. Adicionalmente, a intensidade da $\tan \delta$ reduz significativamente com o aumento da fração mássica de polímero condutor na mistura, evidenciando que ocorre um aumento de rigidez das membranas.

Figura 57 - Curvas de DMA apresentando (a) módulo de armazenamento e (b) tangente de perda como função da temperatura para as membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.



(a)

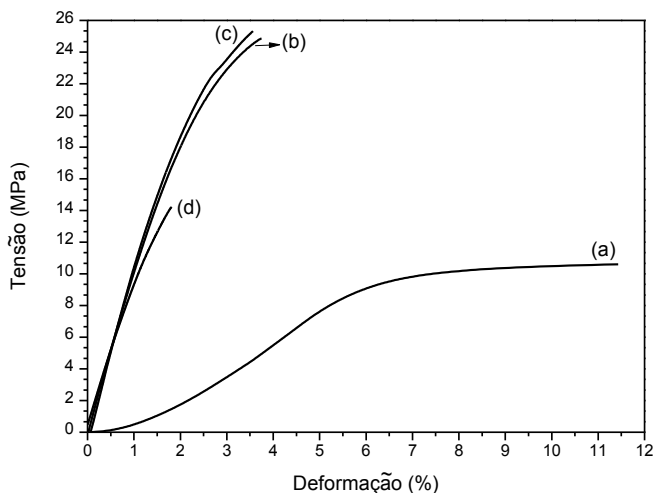


(b)

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A adição do PPy.DBSA na matriz de PVDF resulta em modificações nas propriedades mecânicas, conforme pode-se observar nas curvas representativas de tensão em função da deformação apresentadas na Figura 58. Os valores de tensão na ruptura, módulo elástico e deformação para as membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA estão apresentados na Tabela 15. O PVDF apresenta um comportamento dúctil, com deformação de $11,4 \pm 0,7$ %, tensão na ruptura e módulo elástico de $10,6 \pm 0,3$ MPa e $150,4 \pm 0,8$ MPa, respectivamente. No entanto, com a adição do PPy.DBSA, as membranas tornam-se mais frágeis, verificando-se uma redução na deformação com o aumento da quantidade de PPy.DBSA na mistura. Membranas densas de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA apresentaram tensão na ruptura superior ao PVDF puro, provavelmente devido à interação entre os grupos $-N-H$ presentes no PPy com os grupos $-C-F$ do PVDF, que induzem um efeito de reforço do PPy.DBSA. O valor do módulo elástico foi praticamente o mesmo para todas as membranas de PVDF/PPy.DBSA.

Figura 58 - Curvas representativas de tensão *versus* deformação das membranas densas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_13 e (d) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 15 - Propriedades de tração das membranas densas de PVDF e de PVDF/PPy.DBSA.

Amostra	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
PVDF	$10,6 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,7$	$150,4 \pm 0,8$
PVDF/PPy.DBSA_3	$25,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,5$	$1048,0 \pm 0,6$
PVDF/PPy.DBSA_13	$25,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,3$	$1050,1 \pm 0,4$
PVDF/PPy.DBSA_23	$14,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$1051,2 \pm 0,2$

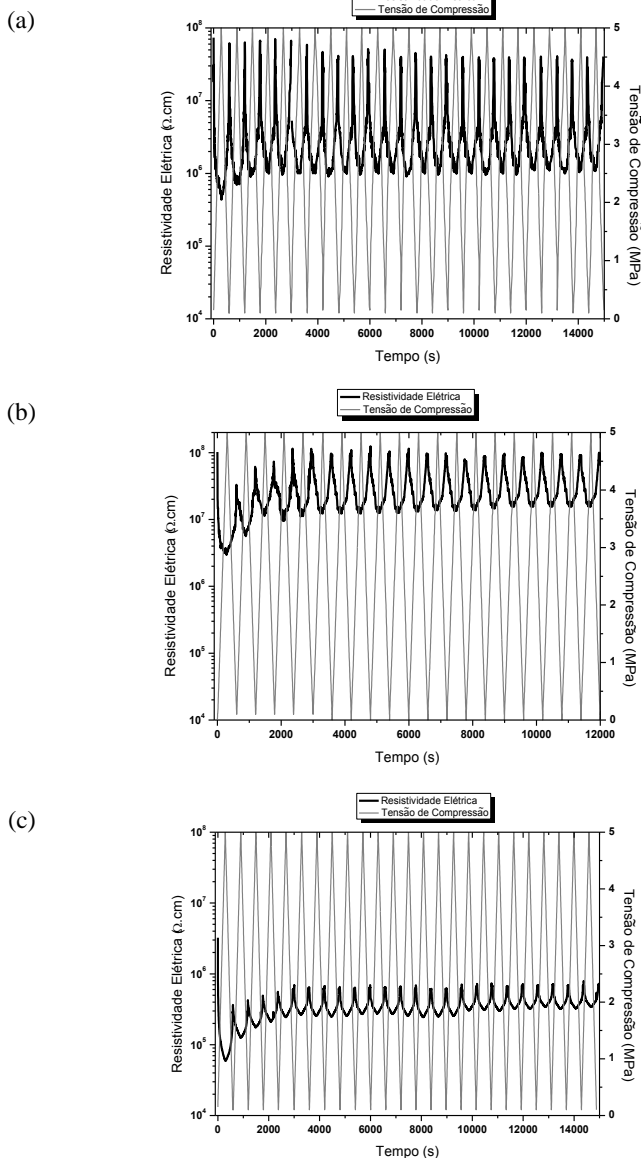
Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 59 apresenta a dependência da resistividade elétrica das membranas densas de PVDF.PPy.DBSA durante 25 ciclos consecutivos de compressão (até 5 MPa) e descompressão, respectivamente. As medidas eletromecânicas foram realizadas nas membranas contendo de 3 até 23 %m de PPy.DBSA. A membrana densa de PVDF/PPy.DBSA_3 não apresentou variação na resistividade elétrica nos testes eletromecânicos (APÊNDICE FAPÊNDICE). Isso indica que nessa membrana as partículas de PPy.DBSA estão completamente isoladas na matriz e a tensão de compressão aplicada não induz a formação de uma rede condutora. A membrana densa contendo 5 %m de PPy.DBSA exibe variação na resistividade elétrica quando a tensão de compressão é aplicada, no entanto, a resposta elétrica não é linear (APÊNDICE F).

Por outro lado, para membrana contendo 9 %m de PPy.DBSA (Figura 59 (a)), a resistividade elétrica diminui aproximadamente 2 ordens de grandeza (de 10^8 a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), provavelmente devido a reorganização dos caminhos condutores e deformação elástica da matriz. Quando a tensão de compressão é retirada, a resistividade elétrica retorna praticamente ao valor inicial. Após 25 ciclos de compressão e descompressão, verifica-se uma redução na magnitude da resposta elétrica da membrana.

Para membranas densas contendo 13 e 23 %m as mudanças na resistividade elétrica são menos pronunciadas (Figura 59 (b e c)), com variação de uma ordem de grandeza e menos de uma ordem de grandeza, respectivamente. Esse comportamento sugere que, em um estado não deformado, as partículas de PPy.DBSA já estão muito próximas umas das outras, sendo pouco influenciadas pela tensão de compressão aplicada. Adicionalmente, para essas membranas há uma maior variação na magnitude da resistividade elétrica com o aumento do número de ciclo de compressão.

Figura 59 - Resistividade elétrica como função de 25 ciclos de tensão de compressão e descompressão para as membranas densas: (a) PVDF/PPy.DBSA_9, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

O percentual de variação da resistividade elétrica ($\Delta\rho$) alcançada no final de cada ciclo de compressão foi calculada a partir da Equação 9, para o 1º, 2º, 10º, 15º e 25º ciclos de compressão, conforme valores apresentados na Tabela 16. A partir desses valores é possível verificar que a membrana densa contendo 9 %m de PPy.DBSA apresentou um percentual de variação da resistividade elétrica superior as demais membranas e uma menor diferença na magnitude da resposta.

Tabela 16 - Variação máxima da resistividade elétrica nas membranas densas PVDF/PPy.DBSA sob tensão de compressão nos ciclos 1, 2, 10, 15 e 25.

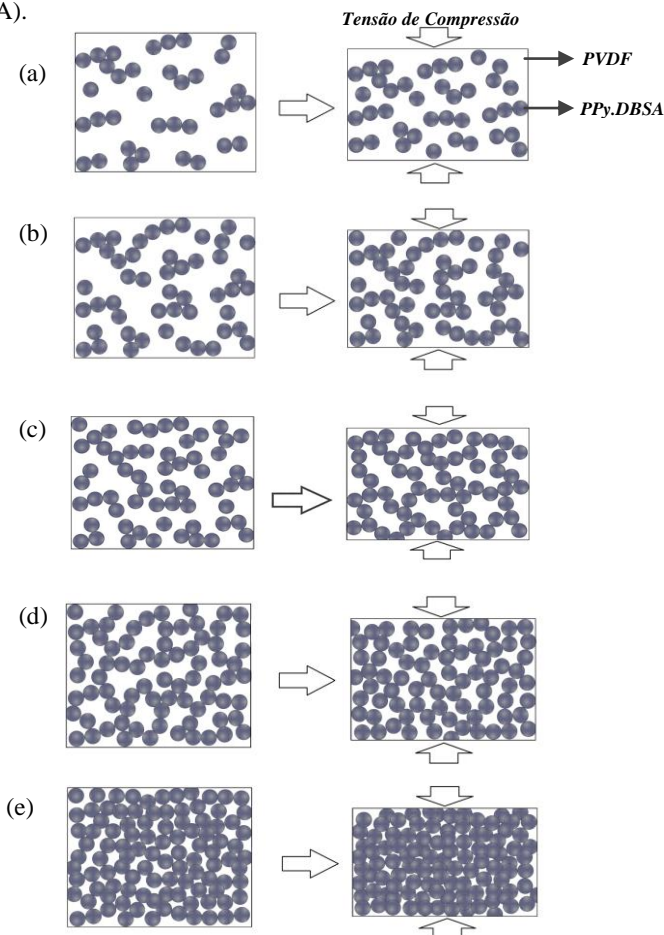
Amostra	Variação da resistividade ($\Delta\rho$) (%)				
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 10	Ciclo 15	Ciclo 25
PVDF/PPy.DBSA_9	>100,0	98,6	93,2	93,1	92,7
PVDF/PPy.DBSA_13	96,8	92,9	88,2	83,5	81,0
PVDF/PPy.DBSA_23	98,1	65,1	59,1	57,6	53,5

Fonte: Desenvolvida pela autora

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar que as membranas densas de PVDF/PPy.DBSA apresentaram resposta eletromecânica diferente em função da fração mássica de polímero condutor adicionado na mistura. Esse comportamento está relacionado com a quantidade e a distribuição das partículas condutoras na matriz de PVDF. O comportamento das misturas contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA antes e após a aplicação de uma tensão de compressão está ilustrado na Figura 60. Pode-se verificar que para frações mássicas de PPy.DBSA abaixo do limiar de percolação (3 %m), as domínios de PPy.DBSA estão completamente isoladas na matriz de PVDF e a tensão de compressão aplicada não é capaz de aproximar as partículas condutoras (Figura 60 (a)). No entanto, a partir da fração mássica correspondente ao limiar de percolação (4 %m), verifica-se que mesmo sem aplicação de uma tensão de compressão ocorre a formação alguns de caminhos condutores, levando a uma redução na resistividade elétrica. No entanto, sob compressão não ocorre uma alteração significativa no número de contatos (Figura 60 (b)), levando a uma resposta eletromecânica não linear. Aumentando-se a fração mássica de PPy.DBSA na mistura para valores acima do limiar de percolação (9 %m), a aplicação da tensão de compressão induz a formação de uma rede condutora e consequentemente, variações significativas na resistividade elétrica (Figura 60 (c)). Porém, quando a fração mássica aumenta consideravelmente acima do limiar de percolação (>13 %m), essa rede condutora forma-se mesmo sem a aplicação de uma tensão de

compressão, dessa forma, variações menos pronunciadas na resistividade elétrica são detectadas sob compressão (Figura 60 (d e e)).

Figura 60 - Esquema representativo da distribuição do aditivo condutor na matriz PVDF e formação de uma rede condutora induzida pela tensão de compressão nas membranas densas de PVDF/PPy.DBSA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA: (a) abaixo do limiar de percolação (3 %m PPy.DBSA), (b) no limiar de percolação (5 %m PPy.DBSA); (c) acima do limiar de percolação (9 %m PPy.DBSA), (d) bem acima do limiar de percolação (13 %m PPy.DBSA) e (e) muito acima do limiar de percolação (23 %m PPy.DBSA).



Fonte: Desenvolvido pela Autora

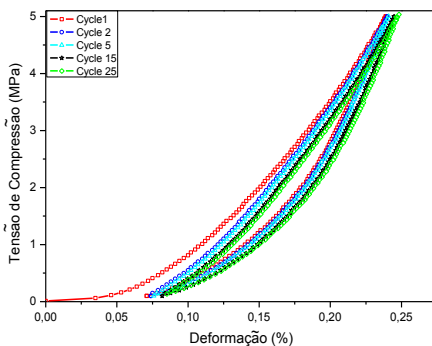
Ensaio eletromecânicos também foram realizados utilizando-se tensões de compressão de até 2,5 MPa (APÊNDICE G) e verificou-se que a variação da resistividade elétrica foi muito similar, com uma magnitude da resposta ligeiramente menor.

A Figura 61 apresenta curvas de tensão de compressão *versus* deformação das membranas densas de PVDF/PPy.DBSA durante 25 ciclos de compressão e descompressão. Para todas as membranas é possível observar uma pequena diferença do primeiro para o segundo ciclo, que pode ser atribuída à acomodação da amostra entre os eletrodos. Durante ciclos subsequentes, a membrana densa PVDF/PPy.DBSA_9 apresenta uma redução na magnitude da resistividade elétrica devido a deformação irreversível. Essa irreversibilidade e histerese sob tensão de compressão pode ser explicada em termos de deformação plástica durante compressão e/ou deformação plástica da matriz. No entanto, quando a fração mássica de PPy.DBSA é aumentada para 13 e 23 %m, verifica-se maior deformação, provavelmente devido a grande quantidade de partículas de PPy.DBSA que não apresentam recuperação elástica.

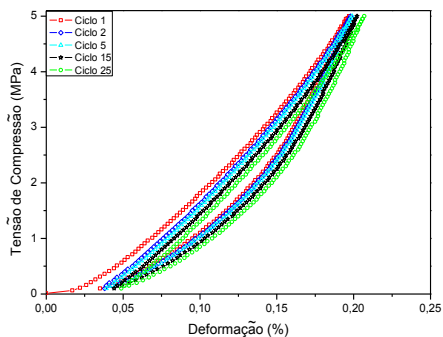
As variações na resistividade elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão para as membranas densas de PVDF/PPy.DBSA obtidas a partir da técnica de mistura em solvente comum foi de até 2 ordens de grandeza. Essas mudanças na resistividade elétrica são maiores do que os valores reportados na literatura científica para matrizes poliméricas isolantes com polímeros condutores. Adicionalmente, é interessante notar que nesse trabalho, maiores variações na resistividade elétrica foram obtidas com menor fração mássica do polímero condutor (9 %m), quando comparados com outros sistemas poliméricos (MANSOURI e BURFORD, 1997; RADHAKRISHNAN e KAR, 2002; SOUZA, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2011a; MERLINI *et al.*, 2014d).

Figura 61 - Tensão de compressão como função da deformação durante 25 ciclos de compressão e descompressão para: (a) PVDF/PPy.DBSA_9, (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.

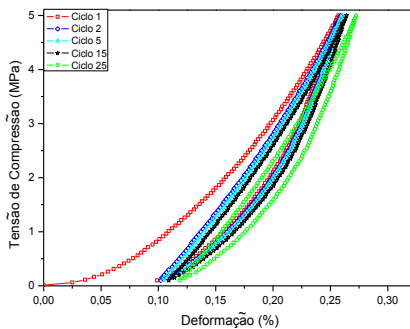
(a)



(b)



(c)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.4.1. Considerações finais

Membranas densas condutoras sensíveis à compressão constituídas de PVDF e PPy.DBSA foram desenvolvidas através do método de mistura em solvente comum e posterior vazamento da dispersão para evaporação do solvente. A adição de 5 %m de PPy.DBSA na matriz de PVDF reduziu significativamente a resistividade elétrica da membrana. Com o aumento da fração mássica de PPy.DBSA a resistividade elétrica da membrana diminuiu 10 ordens de grandeza, atingindo valores próximos ao PPy.DBSA puro com aproximadamente 13 %m de PPy.DBSA, devido a formação de uma rede condutora. Essa notável variação na resistividade elétrica pode ser atribuída a interação química entre grupos do PVDF e PPy que resultam em boa compatibilidade entre os componentes.

As membranas contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA apresentaram temperatura de degradação maior do que o PVDF puro, porém não verificou-se variação significativa na cristalinidade e na temperatura de fusão. O PVDF apresentou um comportamento mecânico dúctil, porém a adição do PPy.DBSA tornou as membranas mais frágeis.

A variação da resistividade elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão foi dependente da quantidade de aditivo condutor na mistura. Membranas densas contendo 9 %m de PPy.DBSA apresentaram a maior variação na resistividade elétrica, com redução de 10^8 para $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (2 ordens de grandeza), quando a tensão de compressão é aplicada. Foi também observado que com o aumento do número de ciclos de compressão e descompressão, há uma redução na magnitude da resistividade elétrica. As mudanças na resistividade elétrica observadas para as membranas densas de PVDF/PPy.DBSA são maiores do que às apresentadas por outros sistemas convencionais relatados na literatura, o que faz essas membranas densas candidatas promissoras para o desenvolvimento de dispositivos de sensores de compressão.

5 ANÁLISE COMPARATIVA DA REPOSTA ELETROMECAÂNICA DAS MEMBRANAS DE PVDF/PPy

A partir da análise comparativa da resposta eletromecânica obtida para as membranas preparadas pelos três métodos descritos nesse trabalho, pode-se concluir que a variação da resistividade elétrica sob tensão de compressão é significativamente influenciada pela morfologia das membranas e pela quantidade de PPy presente. Dentre os métodos e composições estudados, as membranas eletrofiadas a partir de uma solução de PVDF contendo 3 a 13 %m de PPy.DBSA apresentaram maiores variações da resistividade elétrica sob tensão de compressão (até 9 ordens de grandeza) e maior reprodutibilidade na resposta, quando comparadas às membranas eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy e membranas densas. Esse comportamento pode ser atribuído à morfologia apresentada pelas membranas eletrofiadas a partir de uma solução contendo PVDF e PPyDBSA.

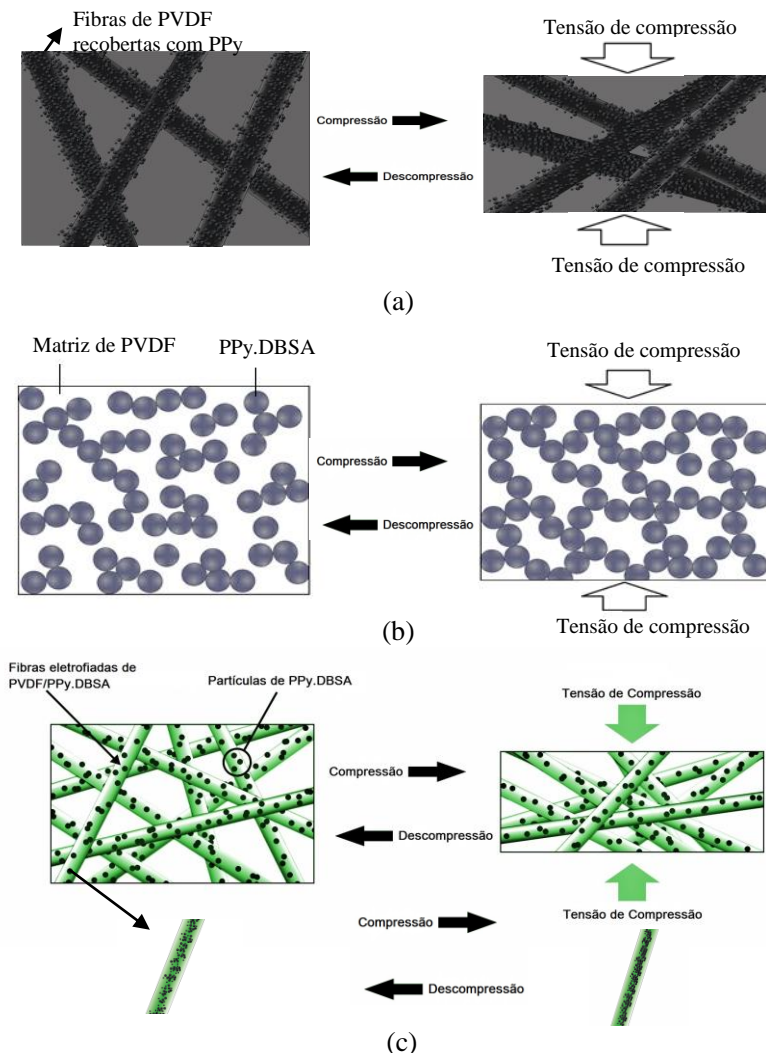
Na Figura 62 está apresentado o esquema ilustrativo do mecanismo de formação de caminhos condutores antes e após a aplicação de uma tensão de compressão para as membranas de PVDF recobertas com PPy, membranas densas e membranas eletrofiadas. A membrana formada por fibras eletrofiadas de PVDF recobertas com PPy (preparada com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Py) apresentou maior variação na resistividade elétrica (1 ordem de grandeza) quando comparada com as membranas obtidas pelo mesmo método, porém com outras concentrações de monômero. Nas membranas de PVDF recobertas com PPy, a variação da resistividade elétrica sob tensão de compressão ocorre devido a formação de uma rede condutora, resultante da aproximação das fibras de PVDF recobertas com PPy (Figura 62 (a)).

Membranas densas de PVDF/PPy.DBSA contendo 9 %m de PPy.DBSA apresentaram variação máxima na resistividade elétrica de 2 ordens de grandeza sob tensão de compressão. Para as membranas densas, com a aplicação de uma tensão de compressão ocorre a deformação elástica da matriz, permitindo a aproximação das partículas de PPy.DBSA (Figura 62 (b)) que induz à formação de novos caminhos condutores e, conseqüentemente, reduz a resistividade elétrica da membrana.

Contudo, para as membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA, quando uma tensão de compressão é aplicada, esses dois mecanismos ocorrem simultaneamente, ou seja, ocorre a aproximação das fibras eletrofiadas aleatoriamente distribuídas e também a aproximação das partículas de PPy.DBSA que estão na parte interna das fibras (Figura 62

(c)). Esse comportamento é responsável pela elevada variação da resistividade elétrica apresentada por essas membranas.

Figura 62 - Esquema ilustrativo da formação de novos caminhos condutores antes e após a aplicação de uma tensão de compressão: (a) membranas de PVDF recobertas com PPy, (b) membranas densas de PVDF/PPy.DBSA e (c) membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que a microestrutura das membranas eletrofiadas de PVDF é influenciada pelas propriedades da solução e condições de eletrofiação.

Fibras eletrofiadas de PVDF podem ser eficientemente recobertas por uma camada contínua de PPy a partir da polimerização oxidativa *in situ* do monômero na presença da membrana de PVDF, resultando em membranas condutoras de eletricidade. As interações entre os componentes presentes nas membranas de PVDF recobertas com PPy resultaram em uma adesão adequada na região da interface, induzindo a um efeito de reforço. A quantidade de polipirrol incorporado às fibras aumentou significativamente com o aumento da concentração de monômero no meio reacional, resultando em mudanças na morfologia e redução na resistividade elétrica de aproximadamente 14 ordens de grandeza em relação à do PVDF puro.

Por outro lado, membranas com resistividade elétrica próxima a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ e elevada sensibilidade à tensão de compressão podem ser obtidas a partir da eletrofiação de uma solução contendo PVDF e PPy.DBSA. A viscosidade e condutividade da solução foram dependentes da fração mássica de PPy.DBSA, fazendo-se necessário modificar as condições de processamento para a obtenção de membranas constituídas por fibras uniformes com partículas de PPy encapsuladas na matriz de PVDF. As propriedades mecânicas das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA reduziram significativamente com a adição de PPy.DBSA.

Membranas com propriedades adequadas para serem utilizadas no desenvolvimento de sensores de compressão foram obtidas com sucesso através das três técnicas descritas nesse trabalho. Entretanto, a partir da análise comparativa conclui-se que a estrutura e propriedades eletromecânicas dos materiais obtidos são significativamente influenciadas pelo método de preparação e quantidade de PPy. As membranas eletrofiadas a partir da solução de PVDF/PPy.DBSA apresentaram maiores variações na resistividade elétrica (9 ordens de grandeza) em função da tensão de compressão aplicada, quando comparadas às fibras de PVDF recobertas com PPy e membranas densas de PVDF/PPy.DBSA, que apresentaram variações máximas de cerca de 1 e 2 ordens de grandeza, respectivamente. Esse comportamento foi atribuído a morfologia das fibras, que sob tensão de compressão formam novos caminhos condutores, induzindo uma redução substancial da resistividade elétrica das membranas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar as propriedades piezelétricas das membranas eletrofiadas e densas.
- Investigar as propriedades eletromecânicas aplicando-se menores tensões de compressões (na ordem de Pa a kPa).
- Sintetizar o PPy na presença de outros surfactantes e avaliar a morfologia e a resposta eletromecânica das membranas eletrofiadas.
- Obter membranas eletrofiadas de PVDF com outros polímeros condutores, como PANI e PEDOT.
- Utilizar outras matrizes poliméricas para eletrofiação do PPy.DBSA e avaliar as respostas eletromecânicas das membranas eletrofiadas.
- Obter membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA constituídas por fibras orientadas e avaliar a resposta eletromecânica.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, T. M. **Single Polymer Micro-and Nano-Composites**. 2013. 98 p. Thesis (Doctoral in Materials Engineering). Department of Industrial Engineering, University of Trento, Trento - Italy, 2013.
- ARAUJO, T. M.; SINHA-RAY, S.; PEGORETTI, A.; YARIN, A. L. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly(ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 2, p. 351, 2013.
- AZNAR-CERVANTES, S.; ROCA, M. I.; MARTINEZ, J. G.; MESEGUER-OLMO, L.; CENIS, J. L.; MORALEDA, J. M.; OTERO, T. F. Fabrication of conductive electrospun silk fibroin scaffolds by coating with polypyrrole for biomedical applications. **Bioelectrochemistry**, v. 85, p. 36-43, 2012.
- BAGHERI, H.; AGHAKHANI, A. Polyaniline-nylon-6 electrospun nanofibers for headspace adsorptive microextraction. **Analytica Chimica Acta** v. 713, p. 63-9, 2012.
- BARRA, G. M. D. O. **Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila**. 2001. 156 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- BARRA, G. M. O.; LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; MATTOSO, L. H.; SENS, M. Electrically conductive, melt-processed polyaniline/EVA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 1, p. 114-123, 2001.
- BARRA, G. M. O.; MATINS, R. R.; KAHER, K. A.; PANIAGO, R.; VASQUES, C. T.; PIRES, A. T. N. Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties. **Polymer Testing**, v. 27, n. 7, p. 886-892, 2008.
- BERUTO, D. T.; CAPURRO, M.; MARRO, G. Piezoresistance behavior of silicone-graphite composites in the proximity of the electric percolation threshold. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 117, n. 2, p. 301-308, 2005.
- BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325-47, 2010.

BHAT, N.; GEETHA, P.; PAWDE, S. Preparation and characterization of composites of polypyrrole. **Polymer Engineering & Science**, v. 39, n. 8, p. 1517-1524, 1999.

BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKEŠ, J.; OMASTOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2331-2341, 2007.

BLIZNYUK, V. N.; BAIG, A.; SINGAMANENI, S.; PUD, A. A.; FATYEYEV, K. Y.; SHAPOVAL, G. S. Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) by polyaniline on the structure and electrical properties of their composites. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11728-11736, 2005.

BRADY, S.; DIAMOND, D.; LAU, K.-T. Inherently conducting polymer modified polyurethane smart foam for pressure sensing. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 119, n. 2, p. 398-404, 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CHANG, C.; TRAN, V. H.; WANG, J.; FUH, Y. K.; LIN, L. Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 726-31, 2010.

CHANG, J.; DOMMER, M.; CHANG, C.; LIN, L. Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications. **Nano Energy**, v. 1, n. 3, p. 356-371, 2012.

CHO, S. H.; SONG, K. T.; LEE, J. Y. Recent advances in polypyrrole In: SKOTHEIM, T. A. e REYNOLDS, J. R. (Ed.). **Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties and Characterization**. New York CRC Press, 2007. cap. 8, p.1009.

CHRONAKIS, I. S. Micro-/nano-fibers by electrospinning technology: processing, properties and applications. In: QIN, Y. (Ed.). **Micro-Manufacturing Engineering and Technology** William Andrew, 2010. cap. 16, p.264-286.

CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1597-1603, 2006.

COOLEY, J. F. **Apparatus for electrically dispersing fluids**. USA. US Patent 692631 1902.

COSTA, L. M. M. Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, v. 01, n. 04, p. 246-251, 2010.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E. D.; PAULA, G. F. D.; PICCIANI, P. H. D. S.; MEDEIROS, E. S. D.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofição de polímeros em solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

COZZA, E. S.; MONTICELLI, O.; MARSANO, E.; CEBE, P. On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. **Polymer International**, v. 62, n. 1, p. 41-48, 2013.

CUCCHI, I.; BOSCHI, A.; AROSIO, C.; BERTINI, F.; FREDDI, G.; CATELLANI, M. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3-4, p. 246-253, 2009.

CULLINAN, M. A.; PANAS, R. M.; DIBIASIO, C. M.; CULPEPPER, M. L. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 187, p. 162-173, 2012.

DAMARAJU, S. M.; WU, S.; JAFFE, M.; ARINZEH, T. L. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function. **Biomedical Materials**, v. 8, n. 4, p. 045007, 2013.

DARGAHI, J.; SEDAGHATI, R.; SINGH, H.; NAJARIAN, S. Modeling and testing of an endoscopic piezoelectric-based tactile sensor. **Mechatronics**, v. 17, n. 8, p. 462-467, 2007.

DONG, H.; PRASAD, S.; NYAME, V.; JONES, W. E. Sub-micrometer Conducting Polyaniline Tubes Prepared from Polymer Fiber Templates. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 371-373, 2004.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.

FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI, P.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M.-A. D. Polímeros Condutores. **Química Nova**, v. 11, p. 13-18, 2000.

FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. Patent US 1975504 1934.

FRENOT, A.; CHRONAKIS, I. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 64-75, 2003.

FRIDRIKH, S.; YU, J.; BRENNER, M.; RUTLEDGE, G. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, 2003.

FRIEND, R. H. **Conductive Polymers II: From Science to Applications**. Rapra Review Report, 1993.

FROMMER, J. E.; CHANCE, R. R. Electrically Conductive Polymers. In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, v.5, 1996. p.462-507.

FRYCZKOWSKI, R.; KOWALCZYK, T. Nanofibres from polyaniline/polyhydroxybutyrate blends. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 21-22, p. 2266-2268, 2009.

GIROTTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, 2002.

GOMES, J.; SERRADO NUNES, J.; SENCADAS, V.; LANCEROS-MENDEZ, S. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). **Smart Materials and Structures**, v. 19, n. 6, p. 065010, 2010.

GREGORIO, J. R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, n. 5, p. 859-870, 1994.

GREGORIO, R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670-703, 2007.

HÅKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 18-20, p. 1194-1202, 2006.

HASIK, M.; BERNASIK, A.; DRELINKIEWICZ, A.; KOWALSKI, K.; WENDA, E.; CAMRA, J. XPS studies of nitrogen-containing conjugated polymers–palladium systems. **Surface Science**, v. 507-510, p. 916-921, 2002.

HONG, K. H.; OH, K. W.; KANG, T. J. Preparation of conducting nylon-6 electrospun fiber webs by the in situ polymerization of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 983-991, 2005.

HUANG, J.; VIRJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. Nanostructured polyaniline sensors. **Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1314-9, 2004.

HUANG, W.; EDENZON, K.; FERNANDEZ, L.; RAZMPOUR, S.; WOODBURN, J.; CEBE, P. Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 6, p. 3238-3248, 2010.

HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

HUSSAIN, M.; CHOA, Y.-H.; NIIHARA, K. Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n. 12, p. 1689-1696, 2001.

HUTCHISON, A. S.; LEWIS, T. W.; MOULTON, S. E.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. **Synthetic Metals**, v. 113, n. 1-2, p. 121-127, 2000.

ISHIGURE, Y.; IJIMA, S.; ITO, H.; OTA, T.; UNUMA, H.; TAKAHASHI, M.; HIKICHI, Y.; SUZUKI, H. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 12, p. 2979-2985, 1999.

JI, L.; LIN, Z.; LI, Y.; LI, S.; LIANG, Y.; TOPRAKCI, O.; SHI, Q.; ZHANG, X. Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. **Polymer**, v. 51, n. 19, p. 4368-4374, 2010.

JOB, A. E.; OLIVEIRA, F. A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 99-100, 2003.

KALASAD, M. N.; GADYAL, M. A.; HIREMATH, R. K.; MOHAMED IKRAM, I.; MULIMANI, B. G.; KHAZI, I. M.; ANANTHA KRISHNAN, S. K.; RABINAL, M. K. Synthesis and characterization of polyaniline rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 7-8, p. 1787-1793, 2008.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; ONG, Y. K.; TAN, K. L.; TAN, B. T. G. Xps Studies of Proton Modification and Some Anion-Exchange Processes in Polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 39, n. 1, p. 69-80, 1990.

KANG, T. S.; LEE, S. W.; JOO, J.; LEE, J. Y. Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning. **Synthetic Metals**, v. 153, n. 1-3, p. 61-64, 2005.

KIM, Y.-J.; AHN, C. H.; LEE, M. B.; CHOI, M.-S. Characteristics of electrospun PVDF/SiO₂ composite nanofiber membranes as polymer electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1-2, p. 137-142, 2011.

KNITE, M.; TETERIS, V.; KIPLOKA, A.; KAUPUZS, J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 110, n. 1-3, p. 142-149, 2004.

LAFORGUE, A.; ROBITAILLE, L. Production of Conductive PEDOT Nanofibers by the Combination of Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization. **Macromolecules**, v. 43, n. 9, p. 4194-4200, 2010.

LEE, J. Y.; BASHUR, C. A.; GOLDSTEIN, A. S.; SCHMIDT, C. E. Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications. **Biomaterials**, v. 30, n. 26, p. 4325-35, 2009.

LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 74, n. 2, p. 103-106, 1995.

LEONARD, C.; HALARY, J. L.; MONNERIE, L.; MICHERON, F. Dsc Studies on the Transitions in Poly(Vinylidene fluoride) and Some Related Copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 11, n. 2, p. 195-202, 1984.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LI, M.-Z.; LI, J.-H.; SHAO, X.-S.; MIAO, J.; WANG, J.-B.; ZHANG, Q.-Q.; XU, X.-P. Grafting zwitterionic brush on the surface of PVDF membrane using physisorbed free radical grafting technique. **Journal of Membrane Science**, v. 405-406, p. 141-148, 2012.

LI, X.; HAO, X.; YU, H.; NA, H. Fabrication of Polyacrylonitrile/polypyrrole (PAN/Ppy) composite nanofibres and nanospheres with core-shell structures by electrospinning. **Materials Letters**, v. 62, n. 8-9, p. 1155-1158, 2008.

LIN, Q.; LI, Y.; YANG, M. Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 967-972, 2012.

LINARES, A.; ACOSTA, J. L. Tensile and dynamic mechanical behaviour of polymer blends based on PVDF. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 467-473, 1997.

LOUFAKIS, K.; WUNDERLICH, B. Thermal-Analysis of the Conformational Disorder in Semicrystalline Poly(Vinylidene Fluoride) and Poly(Trifluoroethylene). **Macromolecules**, v. 20, n. 10, p. 2474-2478, 1987.

LUO, C. J.; NANGREJO, M.; EDIRISINGHE, M. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. **Polymer**, v. 51, n. 7, p. 1654-1662, 2010.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.

MACDIARMID, A. G.; JONES, W. E.; NORRIS, I. D.; GAO, J.; JOHNSON, A. T.; PINTO, N. J.; HONE, J.; HAN, B.; KO, F. K.; OKUZAKI, H.; LLAGUNO, M. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. **Synthetic Metals**, v. 119, n. 1-3, p. 27-30, 2001.

- MAIA, D. J.; PAOLI, M.-A. D.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. D. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- MALINAUSKAS, A. Chemical deposition of conducting polymers. **Polymer**, v. 42, n. 9, p. 3957-3972, 2001.
- MALMONGE, L.; MATTOSO, L. Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer**, v. 36, n. 2, p. 245-249, 1995.
- MALMONGE, L. F.; LOPES, G. D. A.; LANGIANO, S. D. C.; MALMONGE, J. A.; CORDEIRO, J. M. M.; MATTOSO, L. H. C. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 11, p. 3108-3113, 2006.
- MANO, J. F.; SENCADAS, V.; COSTA, A. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of β -PVDF films. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1-2, p. 336-340, 2004.
- MANSOURI, J.; BURFORD, R. P. Characterization of PVDF-PPy composite membranes. **Polymer**, v. 38, n. 24, p. 6055-6069, 1997.
- MARTINS, J. N.; KERSCH, M.; ALTSTÄDT, V.; OLIVEIRA, R. V. B. Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends under oscillatory and steady shear conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 862-869, 2013.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19(4), p. 388-399, 1995.
- MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62 – 77, 2012.
- MERLINI, C.; ALMEIDA, R. D. S.; D'ÁVILA, M. A.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. D. O. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 179, p. 52-59, 2014a.
- MERLINI, C.; BARRA, G. M. D. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. The effect of compressive stress on the electrically resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 186-192, 2014b.
- MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; MEDEIROS ARAUJO, T.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749 - 15758, 2014c.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; SCHMITZ, D. P.; RAMÔA, S. D. A. S.; SILVEIRA, A.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, v. 38, p. 18-25, 2014d.

MERLINI, C.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Conducting polypyrrole-coated banana fiber composites: Preparation and characterization. **Polymer Composites**, v. 34, n. 4, p. 537-543, 2013.

MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MÜLLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 971-977, 2012.

MICUŠÍK, M.; OMASTOVÁ, M.; BOUKERMA, K.; ALBOUY, A.; CHEHIMI, M. M.; TRCHOVÁ, M.; FEDORKO, P. Preparation, surface chemistry, and electrical conductivity of novel silicon carbide/polypyrrole composites containing an anionic surfactant. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 8, p. 1198-1206, 2007.

MORTON, W. J. **Method of dispersing fluids**. USA. Patent US 705,691 1902.

MÜLLER, D. **Incorporação de Polímeros Intrinsecamente Condutores em Nanofibras de Celulose Bacteriana**. 2012. 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MÜLLER, D.; GARCIA, M.; SALMORIA, G. V.; PIRES, A. T. N.; PANIAGO, R.; BARRA, G. M. O. SEBS/PPy/DBSA Blends: Preparation and Evaluation of Electromechanical and Dynamic Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 351-359, Apr 5 2011a.

MÜLLER, D.; RAMBO, C. R.; D.O.S.RECOUVREUX; PORTO, L. M.; BARRA, G. M. O. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 1-2, p. 106-111, 2011b.

NABATA, Y. Molecular Motion in Form II Poly(vinylidene Fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 29, n. Part 1, No. 12, p. 2782-2788, 1990.

NEELGUND, G. M.; BLIZNYUK, V. N.; PUD, A. A.; FATYEYEVA, K. Y.; HREHOROVA, E.; JOYCE, M. Formation of nanostructured composites with environmentally-dependent electrical properties based on poly(vinylidene fluoride)-polyaniline core-shell latex system. **Polymer**, v. 51, n. 9, p. 2000-2006, 2010.

NEIDHÖFER, M.; BEAUME, F.; IBOS, L.; BERNÈS, A.; LACABANNE, C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1679-1688, 2004.

NORRIS, I. D.; SHAKER, M. M.; KO, F. K.; MACDIARMID, A. G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. **Synthetic Metals**, v. 114, n. 2, p. 109-114, 2000.

OMASTOVA, M.; TRCHOVA, M.; KOVAROVA, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 3, p. 447-455, Jul 4 2003.

OZKORUCUKLU, S. P.; ÖZDEMİR, K.; KIR, E. Preparation and transport properties of PPy/PVDF composite membrane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 8, p. 1202-1206, 2012.

PARK, H.; LEE, S. J.; KIM, S.; RYU, H. W.; LEE, S. H.; CHOI, H. H.; CHEONG, I. W.; KIM, J.-H. Conducting polymer nanofiber mats via combination of electrospinning and oxidative polymerization. **Polymer**, v. 54, n. 16, p. 4155-4160, 2013.

PEREA, G. N. R. **Eletrofiação de Nanocompósito de Poli(L-Ácido Láctico) com Hidroxiapatita para Regeneração Óssea**. 2011. 55 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PERSANO, L.; DAGDEVIREN, C.; SU, Y.; ZHANG, Y.; GIRARDO, S.; PISIGNANO, D.; HUANG, Y.; ROGERS, J. A. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). **Nature communications**, v. 4, p. 1633, 2013.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue Engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197-211, 2006.

PICCIANI, P. H. S.; S, E.; J, W.; C. MATTOSO, L. H. Advances in Electroactive Electrospun Nanofibers. In: LIN, T. (Ed.). **Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications**: Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/nanofibers-production-properties-and-functional-applications/advances-in-electroactive-electrospun-nanofibers>, 2011.

PORTELA, P. M. D. **Montagem e Automação de um Sistema de Electrospinning**. 2010. 148 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Industrial e Computadores). Programa de Pós Graduação em Eletrônica Industrial, Universidade do Minho, Porto, 2010.

PRAMODA, K. P.; MOHAMED, A.; YEE PHANG, I.; LIU, T. Crystal transformation and thermomechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites. **Polymer International**, v. 54, n. 1, p. 226-232, 2005.

PYO, M.; HWANG, J.-H. Conductivity changes of dodecylbenzenesulfonic acid-doped polyaniline during pressure loading/unloading. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 7-8, p. 700-704, 2009.

RADHAKRISHNAN, S.; KAR, S. B. Effect of dopant ions on piezo-response of polyaniline-poly(vinylidene fluoride) blends. **Smart Materials II**, v. 4934, p. 23-29, 2002.

RADHAKRISHNAN, S.; KAR, S. B. Role of non-linear processes in conducting polymer blends for piezo-sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 120, n. 2, p. 474-481, 2005.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: 396 p. p. 2005.

RAMOS, S. L. F. **Membranas de policaprolactona obtidas por eletrofição para utilização em engenharia tecidual**. 2011. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387-2425, 2008.

RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of conductive composites. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 3, p. 953, 1992.

SAÏDI, S.; BOUZITOUN, M.; MANNAÏ, A.; GMATI, F.; DEROUICHE, H.; MOHAMED, A. B. Effect of PANI rate percentage on morphology, structure and charge transport mechanism in PANI-PVDF composites above percolation threshold. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 35, p. 355101, 2013.

SANCHEZ, J.-Y.; ALLOIN, F.; SAUNIER, J. PVdF-based polymers for lithium batteries. In: NAKAJIMA, T. e GROULT, H. (Ed.). **Fluorinated Materials for Energy Conversion**: Elsevier, 2005. cap. 14, p.305-333.

SANTIM, R. H. **Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. 2011. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais.). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira -SP, 2011.

SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. The Effect of Compressive Strain and Stress on Electrical Conductivity of Conductive Rubber Composites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 73, n. 2, p. 310-324, 2000.

SENCADAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MANO, J. F. Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques. **Thermochimica Acta**, v. 424, n. 1-2, p. 201-207, 2004.

SHIRINOV, A. V.; SCHOMBURG, W. K. Pressure sensor from a PVDF film. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 142, n. 1, p. 48-55, 2008.

SOUZA, F. G.; MICHEL, R. C.; SOARES, B. G. A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites. **Polymer Testing**, v. 24, n. 8, p. 998-1004, 2005.

SOUZA, F. G.; OLIVEIRA, G. E.; RODRIGUES, C. H. M.; SOARES, B. G.; NELE, M.; PINTO, J. C. Natural Brazilian Amazonic (Curauá) Fibers Modified with Polyaniline Nanoparticles. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 8, p. 484-491, 2009.

SOUZA, F. G. D.; PAIVA, L. O.; MICHEL, R. C.; OLIVEIRA, G. E. D. Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão. **Polímeros**, v. 21, p. 39-46, 2011.

SRINIVASAN, S. S.; RATNADURAI, R.; NIEMANN, M. U.; PHANI, A. R.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E. K. Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 225-230, 2010.

SUJITH, K.; ASHA, A. M.; ANJALI, P.; SIVAKUMAR, N.; SUBRAMANIAN, K. R. V.; NAIR, S. V.; BALAKRISHNAN, A. Fabrication of highly porous conducting PANI-C composite fiber mats via electrospinning. **Materials Letters**, v. 67, n. 1, p. 376-378, 2012.

TEO, W.-E.; INAI, R.; RAMAKRISHNA, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 12, n. 1, p. 013002, 2011.

TEYSSSEDRE, G.; BERNES, A.; LACABANNE, C. Influence of the crystalline phase on the molecular mobility of PVDF. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 31, n. 13, p. 2027-2034, 1993.

VERNITSKAYA, T. Y. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 443-457, 1997.

WANG, P.; TAN, K. L.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Preparation and characterization of semi-conductive poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends and membranes. **Applied Surface Science**, v. 193, n. 1-4, p. 36-45, 2002.

WANG, Y.; SERRANO, S.; SANTIAGO-AVILES, J. J. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 13, p. 1055-1057, Jul 1 2002.

WU, N.; CAO, Q.; WANG, X.; CHEN, Q. Study of a novel porous gel polymer electrolyte based on TPU/PVdF by electrospinning technique. **Solid State Ionics**, v. 203, n. 1, p. 42-46, 2011.

YANG, Y.; OUYANG, J.; MA, L.; TSENG, R. J. H.; CHU, C. W. Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 8, p. 1001-1014, 2006.

YANG, Y.; ZHANG, H.; ZHU, G.; LEE, S.; LIN, Z. H.; WANG, Z. L. Flexible hybrid energy cell for simultaneously harvesting thermal, mechanical, and solar energies. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 785-90, 2013.

YU, L.; CEBE, P. Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly(vinylidene fluoride) with nanoclay. **Polymer**, v. 50, n. 9, p. 2133-2141, 2009.

YU, Q.-Z.; DAI, Z.-W.; LAN, P. Fabrication of high conductivity dual multi-porous poly (l-lactic acid)/polypyrrole composite micro/nanofiber film. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 12, p. 913-920, 2011.

YU, Q.-Z.; SHI, M.-M.; DENG, M.; WANG, M.; CHEN, H.-Z. Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning. **Materials Science and Engineering: B**, v. 150, n. 1, p. 70-76, 2008.

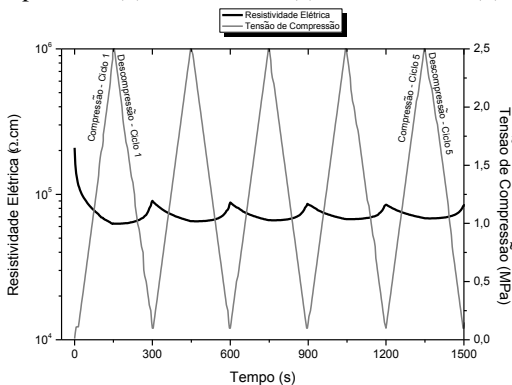
ZHONG, G.; ZHANG, L.; SU, R.; WANG, K.; FONG, H.; ZHU, L. Understanding polymorphism formation in electrospun fibers of immiscible Poly(vinylidene fluoride) blends. **Polymer**, v. 52, n. 10, p. 2228-2237, 2011.

ZHONG, Z.; CAO, Q.; JING, B.; WANG, X.; LI, X.; DENG, H. Electrospun PVdF-PVC nanofibrous polymer electrolytes for polymer lithium-ion batteries. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 1, p. 86-91, 2012.

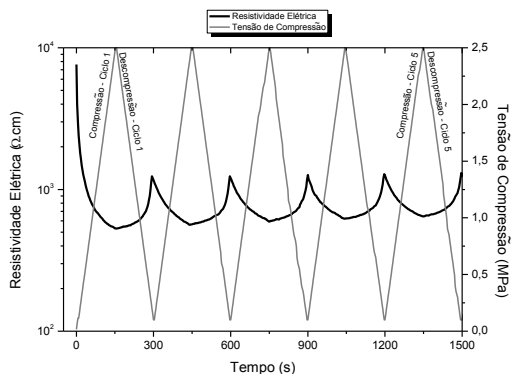
ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, n. 16, p. 4403-4412, 2002.

APÊNDICE A - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas de PVDF/PPy preparadas com concentrações de pirrol de (b) 0,01 mol.L⁻¹, (c) 0,05 mol.L⁻¹ e (d) 0,1 mol.L⁻¹.

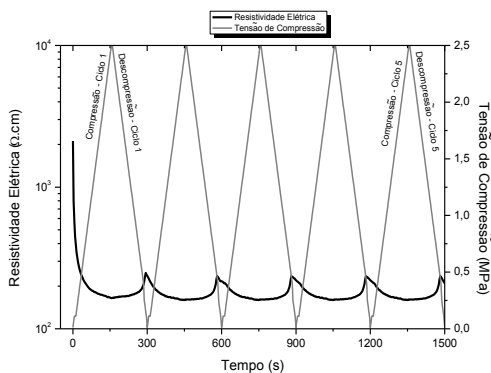
(a)



(b)

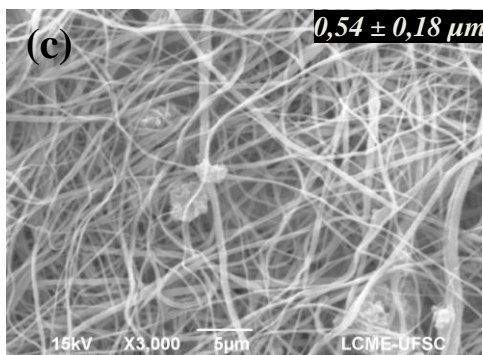
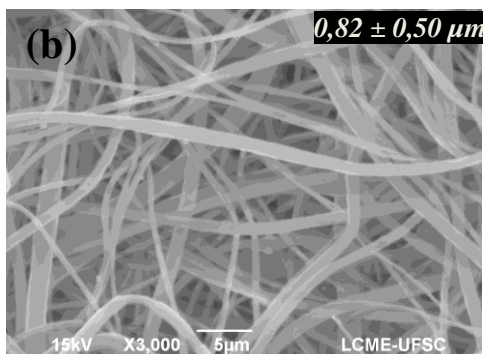
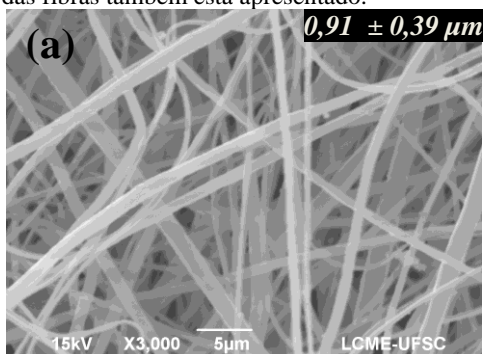


(c)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

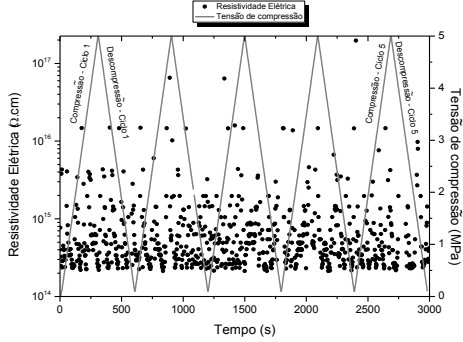
APÊNDICE B - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas: (a) PVDF/PPy.DBSA_5, (b) PVDF/PPy.DBSA_9 e (c) PVDF/PPy.DBSA_19. O diâmetro médio das fibras também está apresentado.



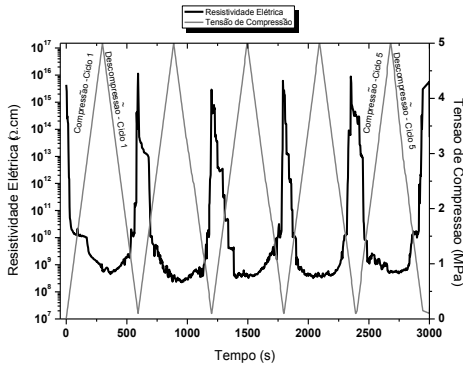
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE C - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas eletrofiadas de (a) PVDF, (b) PVDF/PPy.DBSA_3, (c) PVDF/PPy.DBSA_5, (d) PVDF/PPy.DBSA_13, (e) PVDF/Py.DDBSA_19, (f) PVDF/Py.DDBSA_23.

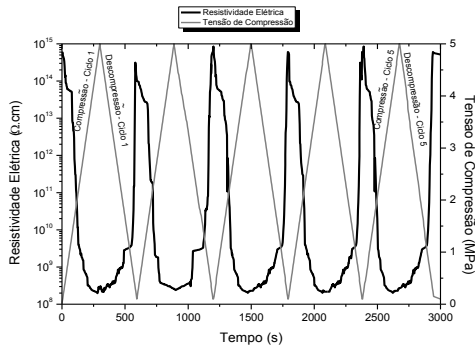
(a)



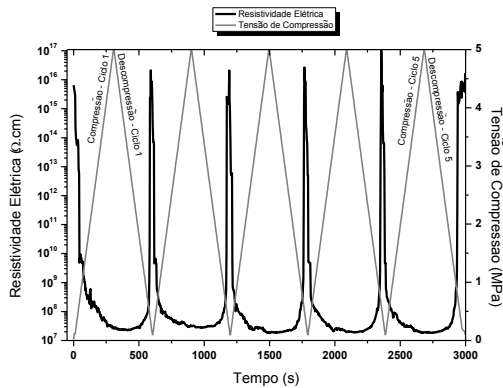
(b)



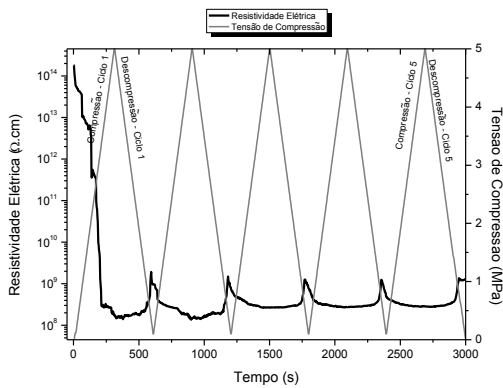
(c)



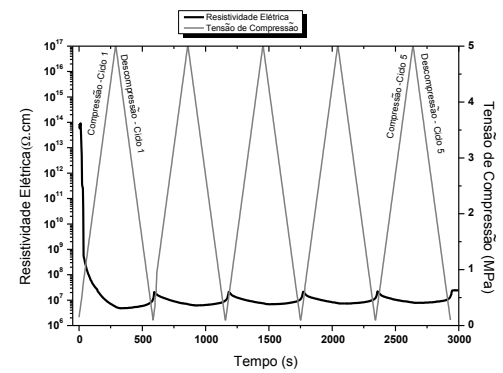
(d)



(e)

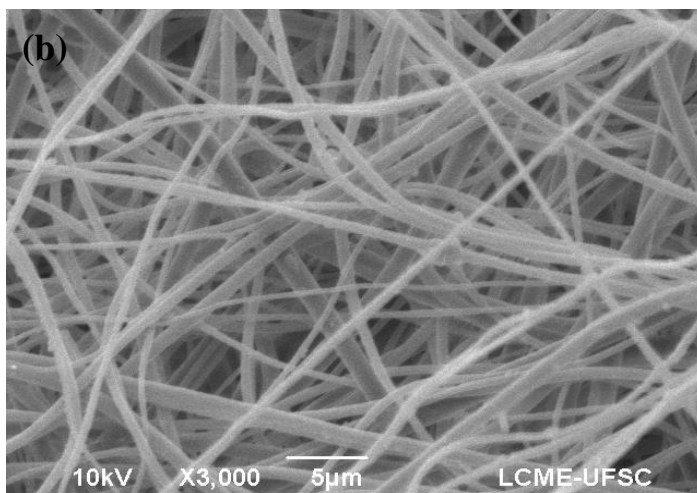
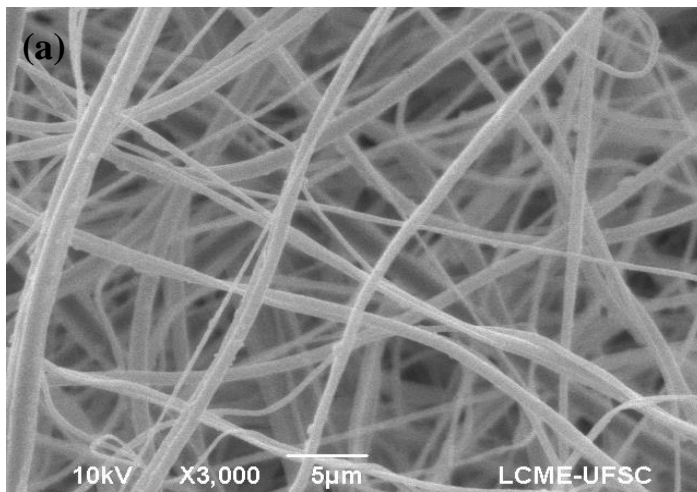


(f)



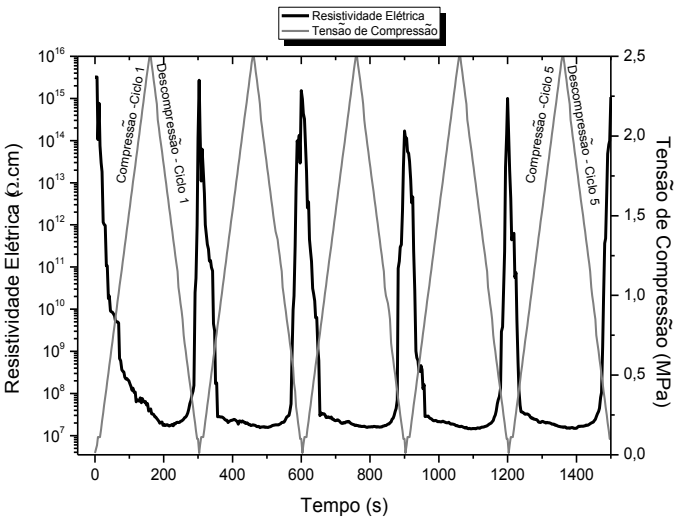
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE D - Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA_13 após (a) 5 ciclos e (b) 25 ciclos consecutivos de compressão e decompressão.

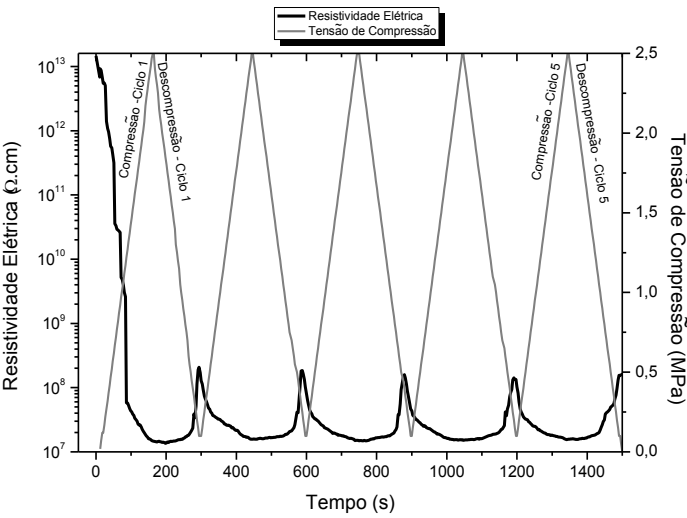


Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE E - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão até 2,5 MPa e descompressão das membranas eletrofiadas de (a) PVDF/PPy.DBSA_13 e (b) PVDF/PPy.DBSA_23.



(a)

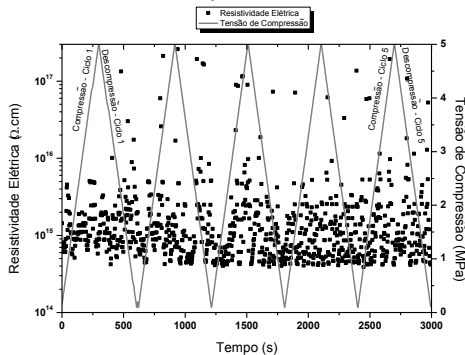


(b)

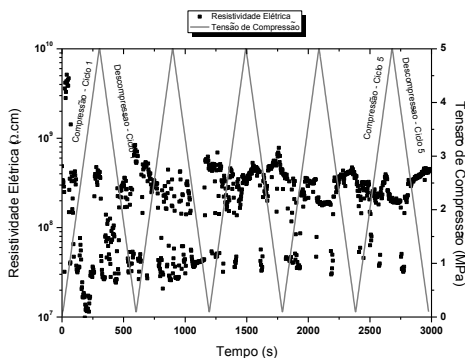
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE F - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão e descompressão das membranas densas de (a) PVDF/PPy.DBSA_3, (b) PVDF/PPy.DBSA_5, (c) PVDF/PPy.DBSA_9, (d) PVDF/PPy.DBSA_13 e (e) PVDF/PPy.DBSA_23.

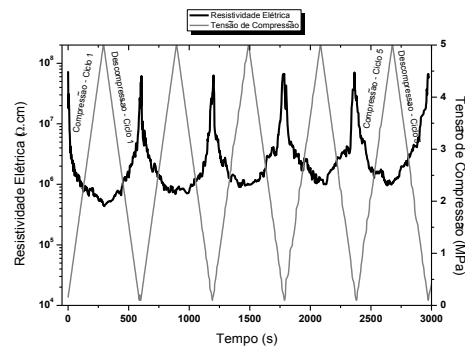
(a)



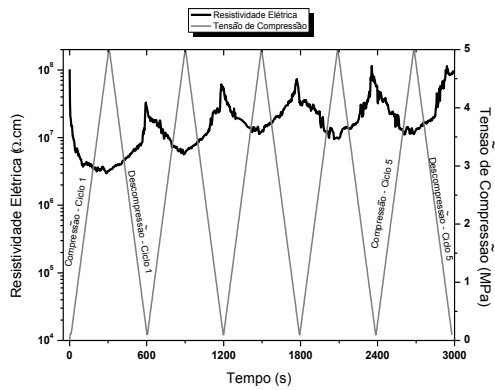
(b)



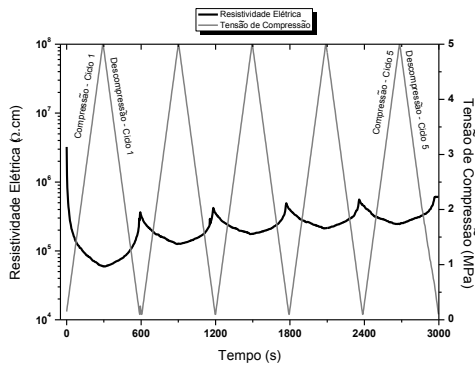
(c)



(d)



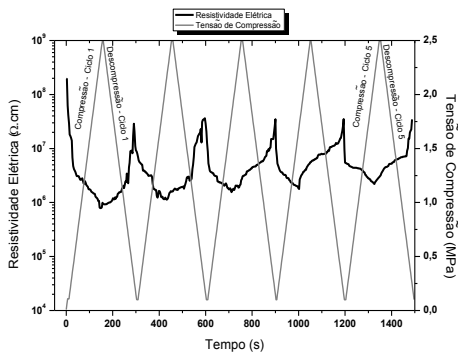
(e)



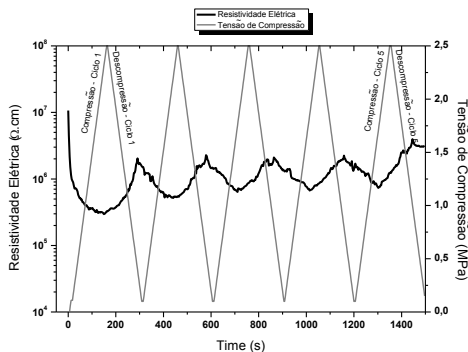
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE G - Resistividade elétrica como função de 5 ciclos de tensão de compressão até 2,5 MPa e descompressão das membranas densas de: (a) PVDF/PPy.DBSA_9 e (b) PVDF/PPy.DBSA_13 e (c) PVDF/PPy.DBSA_23.

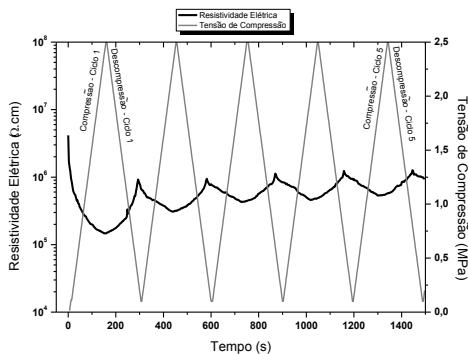
(a)



(b)



(c)



Fonte: Desenvolvido pela Autora